



DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

APLICACIONES FOTÓNICAS Y BIOMÉDICAS DE SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

Memoria presentada por:
Gonzalo Recio Sánchez
para optar al grado de:
Doctor en Ciencias Físicas
Madrid, Junio de 2013



DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

TESIS DOCTORAL

APLICACIONES FOTÓNICAS Y BIOMÉDICAS DE SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

Memoria presentada por:

Gonzalo Recio Sánchez

para optar al grado de:

Doctor en Ciencias Físicas

Madrid, Junio de 2013

Directores:

Prof. Raúl José Martín Palma

Prof. Vicente Torres Costa

A mis padres, por su apoyo.

A Carmen, por su alegría y cariño.

AGREDECIMIENTOS

Un trabajo de investigación como el presentado en esta Tesis doctoral, no habría sido posible sin la ayuda tanto científica como personal de un grupo de personas. Por ello, me gustaría agradecer a todas ellas sus aportaciones (aunque seguro que me olvido de alguna).

En primer lugar, tengo que agradecer al Prof. Raúl José Martín Palma y al Prof. Vicente Torres Costa, por acogerme en su grupo de investigación y permitirme la oportunidad de realizar esta Tesis doctoral.

De igual modo, debo agradecer al doctor Miguel Manso, por enseñarme todo lo que sé acerca de la biocompatibilidad del silicio poroso, y a la Doctora Josefa Predestiación García, del Departamento de Biología Molecular, por llevar a cabo los cultivos celulares y explicarme las complejidades de una ciencia tan bonita como la biología.

Una mención especial se merecen la estudiante de doctorado Zhiya Dang y el doctor Mark B. Breese, del Center for Ion Application, National University of Singapur, por realizar las irradiaciones con el haz de protones para la fabricación de cristales fotónicos.

De la misma manera, debo agradecer a los doctores Ramon Peláez y Carmen de Alfonso, del Instituto de Óptica, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por su apoyo y colaboración para fabricar los patrones ordenados en SiP mediante técnicas interferenciales.

También debo agradecer al doctor Sigitas Tamulevicius, y director del Material Science Institute, University Technology of Kaunas, por acogerme en su grupo de investigación y por ayudarme en todo durante mi estancia en Lituania. Además, tengo que dar las gracias a los doctores Tomas Tamulevicius, Asta Tamulevicius y Vitoldas, no sólo por su ayuda en la fabricación de estructuras por litografía óptica interferencial, sino también por haber sido mis amigos durante toda mi estancia.

A la estudiante Kyoko Namura, así como al doctor Motofumi Suzuki, del Department of Micro Engineering, Kyoto University, por realizar las medidas fotoacústicas.

Del mismo modo, debo agradecer a Margarita Hernández, del Instituto de Óptica del Centro de Investigaciones Científicas, por realizar las medidas de fluorescencia y ayudar en su análisis, al igual que a las doctoras Concha Domingo, del Instituto de la Estructura de la Materia, y Paz Vega, profesora de la Facultad de Farmacia de la Universidad Politécnica de Madrid.

A su vez, tengo que agradecer al Servicio de Investigación Científicas de la Universidad autónoma de Madrid. En especial, a Isi y Quique por su ayuda con las imágenes SEM, y a Pascual y Juan, por realizar los espectros FTIR.

Por supuesto, tengo que dar las gracias a todos mis compañeros de laboratorio. A los doctores Álvaro y Elena, que han sido mis pioneros. A Jacobo, Esther y Darío, por aguantarme todos los días. Desde mi mal humor del lunes por la mañana hasta mis tonterías del viernes a última hora. Y a todos los que han pasado por aquí y he tenido la oportunidad de trabajar con ellos, Nelson, Sergio, Sonia, Carlos, Laura, espero no olvidarme de nadie. Una mención especial es para Luis Pelayo. Sin él, ninguno de los experimentos llevados a cabo en esta Tesis hubiese sido realidad. Gracias por toda tu ayuda técnica y, sobretodo, por hacerme pensar continuamente (aunque a veces hubiese deseado una respuesta Sí o No).

Esta Tesis no hubiese sido realidad si no hubiese estado tan a gusto estudiando la carrera de Física. Esto fue gracias a todos los amigos de carrera. Que sepáis que me sigo acordando de todos vosotros cada vez que veo las copas que ganamos en la cafetería. Tan sólo una cosa que decir: I-SO-TO-POS...LOLOLOLOLO!!!!

De un modo muy especial, me gustaría agradecer todo su apoyo a la “*Gentusa del parque*”. Me gustaría nombraros a todos pero seguro que me dejo a alguien y luego se pica... Muchas gracias por estar siempre allí, para celebrar los buenos momentos y, por supuesto, para desahogarme en los malos. Pero, por encima de todo, gracias por mantenerme ligado a la vida real, y no dejar que me atrapase la ciencia y se empezaran a volver locas las neuronas.

Por último, tengo que agradecer su apoyo a la gente que más quiero. A mis padres, por quererme y creer siempre en mí. A mi hermanita y a Rubén, por estar siempre ahí, y, por supuesto, a ti Noe, por todo.

Índice

Capítulo 1: Introducción

1.1. Introducción	3
1.2. Silicio poroso: características principales	4
1.3. Motivación	8
1.4. Objetivos	10
1.5. Organización de la memoria	11
1.6. Referencias	12

Capítulo 2: Técnicas experimentales

2.1. Introducción	21
2.2. Fabricación de silicio poroso nanoestructurado	21
2.3. Estructuras multicapa	27
2.4. Fabricación de estructuras ordenadas en silicio poroso	29
2.4.1. Bombardeo iónico	29
2.4.2. Formación selectiva	30
a) Red cuadrada de columnas cilíndricas de silicio	31
b) Estructuras autosoportadas	32
2.4.3. Litografía óptica interferencial	34
2.4.4. Interferencia láser UV directa	37
a) Interferencia de dos haces	37
b) Interferencia de cuatro haces	38
2.5. Fabricación de sistemas híbridos silicio poroso-metal	39
2.5.1. Reacciones de desplazamiento	39
2.5.2. Electrodeposición de metales	41

2.5.3. Succión capilar	42
2.6. Técnicas de caracterización	44
2.6.1. Espectrometría óptica.....	44
2.6.2. Espectroscopía de fotoluminiscencia	45
2.6.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier.	46
2.6.4. Microscopía electrónica de barrido de y espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X	46
2.6.5. Caracterización eléctrica	48
2.6.6. Fotocorriente	48
2.6.7. Espectroscopía fotoacústica	49
2.7. Ensayos biológicos.....	49
2.7.1. Cultivo celular.....	49
2.8. Referencias.....	50

Capítulo 3: Cristales fotónicos

3.1. Introducción	57
3.2. Cristales fotónicos.....	57
3.3. Determinación de la estructura de bandas fotónicas	59
3.4. Cristales fotónicos unidimensionales: apilamientos multicapa	61
3.5. Cristales fotónicos fabricados mediante bombardeo iónico	63
3.5.1. Diseño de cristales fotónicos en dos dimensiones	64
3.5.2. Diseño de cristales fotónicos en tres dimensiones	69
3.5.3. Fabricación y caracterización.....	72
3.6. Cristales fotónicos basados en procesos de formación selectiva	74
3.6.1. Cristales fotónicos bidimensionales.....	75
a) Diseño.....	75
b) Fabricación y caracterización	77

3.6.2. Estructuras autosoportadas.....	82
a) Diseño.....	82
b) Fabricación y caracterización	87
3.7. Conclusiones	92
3.8. Referencias	94

Capítulo 4: Patrones ordenados mediante técnicas experimentales

4.1. Introducción	101
4.2. Propiedades de las capas de silicio poroso.....	101
4.3. Litografía optica interferencial.....	104
4.3.1. Patrones ordenados en silicio cristalino	106
4.3.2. Patrones ordenados en silicio poroso	108
4.4. Interferencia laser UV directa	114
4.4.1. Patrones ordenados en una dimensión	115
a) Influencia de la porosidad.....	116
b) Influencia del número de pulsos	120
c) Estudio variando la fluencia del láser.....	123
d) Estudio variando la periodicidad	127
4.4.2. Patrones ordenados en dos dimensiones	129
a) Estudio en fluencia	130
4.4.3. Aplicaciones.....	132
a) Plataformas selectivamente biofuncionalizadas	132
b) Plataformas para el estudio celular	135
4.5. Conclusiones	141
4.6. Referencias	143

Capítulo 5: Sistemas híbridos silicio poroso-metal

5.1. Introducción	151
5.2. Aplicaciones fotoacústicas	152
5.2.1. Fabricación de sistemas silicio poroso-cobre.....	152
5.2.2. Propiedades ópticas.....	158
5.2.3. Propiedades fotoacústicas	162
5.3. Aplicaciones fotovoltaicas	165
5.3.1. Electrodeposición de oro en silicio poroso	166
5.3.2. Fotodiodos metal/silicio/silicio poroso/metal	169
5.3.3. Caracterización de los fotodiodos	172
a) Caracterización óptica	172
b) Caracterización eléctrica.....	173
c) Fotocorriente.....	174
5.4. Aplicaciones biomédicas.....	175
5.4.1. Fluorescencia de los sistemas silicio poroso-plata.....	176
5.4.2. Influencia del disolvente en el aumento de la fluorescencia.....	181
5.4.3. Influencia de las condiciones de infiltración.....	187
5.5. Conclusiones	190
5.6. Referencias	192

Capítulo 6: Conclusiones

6.1. Sumario	201
6.2. Conclusiones generales	205
6.3. Líneas futuras.....	206
APENDICE A.....	209

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el gran desarrollo que ha tenido lugar en la tecnología microelectrónica ha revolucionado diversos campos científicos como el de las telecomunicaciones. La fabricación de circuitos integrados cada vez más eficientes, rápidos y en menor escala ha permitido la globalización de todo tipo de productos más sofisticados y de menor tamaño. El incremento exponencial en la evolución de la tecnología microelectrónica ha demandado nuevos dispositivos que supongan una alternativa a la computación electrónica clásica. Este hecho ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías como la fotónica. En esta tecnología, los electrones son sustituidos por los fotones para transmitir la información, permitiendo el desarrollo de dispositivos más rápidos y eficientes.

La industria microelectrónica ha sido dominada principalmente por el silicio. Desde la fabricación del primer transistor de silicio [1], la mayor parte del desarrollo industrial ha sido realizado sobre este material, siendo actualmente la base de los chips más sofisticados. De este modo, el silicio posiblemente sea el material mejor conocido por el hombre. Por todo ello, el desarrollo de la fotónica en silicio produciría un enorme avance en la industria microelectrónica. Además, posee interesantes propiedades ópticas como su baja absorción en el infrarrojo cercano, que es el rango de frecuencias utilizado en telecomunicaciones, o su alto índice de refracción, cercano a 3.5 en dicho rango de frecuencias. Desafortunadamente, el silicio es un semiconductor de gap indirecto con baja eficiencia cuántica de emisión, siendo del orden de 10^{-6} . Esta problemática puede ser resuelta con el uso de otros semiconductores de gap directo como el fosfuro de indio (InP) o el arseniuro de galio (GaAs), utilizados para el desarrollo de láseres y diodos emisores de luz (LEDs), u otro tipo de materiales como el niobato de litio (LiNbO_3) usado en la fabricación de moduladores de luz. Sin embargo, estos materiales suelen presentar elevados costes económicos y, más importante, no permiten una integración directa en la actual tecnología del silicio. Por tanto, la búsqueda de materiales que presenten interesantes propiedades ópticas para generar la luz, guiarla, modularla o detectarla y que sean compatibles con el silicio, ha sido una de los mayores campos de investigación en la ciencia de materiales, debido a que permitirían una sencilla integración en la actual tecnología CMOS.

Dentro de este ámbito, el artículo publicado por Canham en 1990 [2] suscitó gran interés científico. En él, describía la emisión fotoluminiscente en el rango visible y a temperatura ambiente de obleas de silicio atacadas electroquímicamente en disoluciones de ácido fluorhídrico (HF). Adicionalmente, la longitud de onda de la emisión podía seleccionarse en un amplio rango, mediante la apropiada variación de los parámetros en el proceso de fabricación. Como resultado del ataque electroquímico, se producía una capa compuesta por nanoestructuras de silicio, denominada silicio poroso. La emisión fotoluminiscente fue atribuida al confinamiento cuántico de dichas nanoestructuras. Tras este acontecimiento, pronto se descubrió la emisión electroluminiscente en similares características [3] y se consiguió la fabricación de dispositivos electroluminiscentes basados en este material [4]. El descubrimiento de las propiedades foto y electroluminiscentes del silicio poroso nanoestructurado han abierto el camino hacia el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en silicio, totalmente compatibles con la tecnología estándar CMOS.

1.2. SILICIO POROSO: CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES

Las nanoestructuras de silicio resultantes tras el ataque electroquímico del silicio cristalino en disoluciones de HF, denominadas también fibras cuánticas de silicio o silicio poroso (SiP), han sido motivo de exhaustivo estudio desde el descubrimiento de su emisión fotoluminiscente. Prueba de este esfuerzo son los más de 20.000 artículos publicados desde 1990 relativos al silicio poroso, según Web of Knowledge [5]. Sin embargo, no se puede decir que el SiP sea un material novedoso. De hecho, el SiP fue obtenido por primera vez por Uhler [6] en 1956 en los laboratorios Bell, al estudiar el electropulido del silicio y el germanio en disoluciones de HF. Uhler informó que el electropulido del silicio ocurría a partir de una densidad de corriente umbral. Para menores densidades de corriente, se obtenía una capa con tono marrón o rojizo considerada un tipo de subóxido de silicio, hasta que se descubrió su naturaleza porosa a principio de los años 70 [7]. Durante los años 80, el SiP tuvo cierto interés en la industria microelectrónica como capa dieléctrica, debido a la facilidad con la que se oxida y la calidad del óxido formado [8]. De este modo, surgieron diversas aplicaciones en la tecnología SOI (silicon-on insulator) [9-10]. A pesar de todo ello, como se ha

señalado, fue el descubrimiento de la emisión fotoluminiscente en el rango visible lo que despertó el gran interés por el SiP.

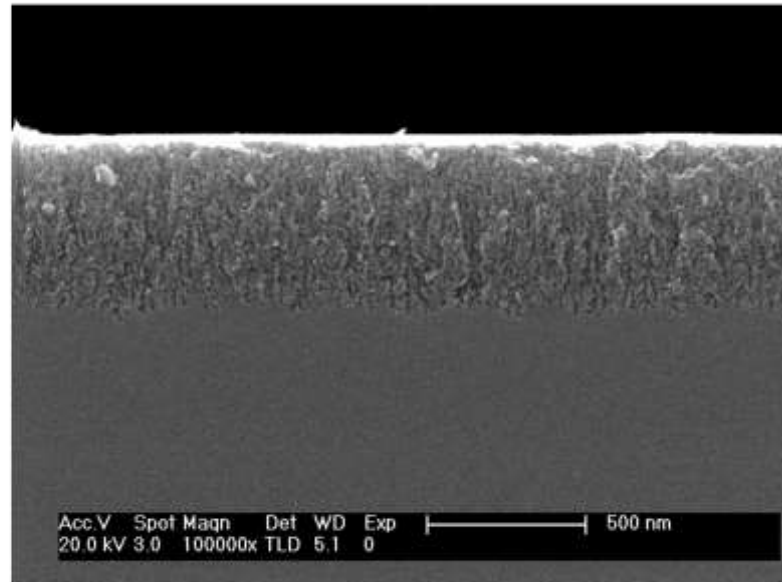
Las diferentes propiedades del SiP vienen dadas fundamentalmente por la morfología interna generada en su formación. Desde los primeros trabajos de Uhler [6] y posteriormente por Turner [11], el SiP ha sido fabricado principalmente mediante el ataque electroquímico de silicio en disoluciones de HF. A pesar de ello, existen otros métodos para obtener el SiP como el ataque químico [12-13], la electroerosión del silicio [14] o el ataque químico en fase vapor [15]. En el presente trabajo de Tesis, se ha optado por el ataque electroquímico, cuyo proceso se detalla en el capítulo 2, debido a que permite un mayor control sobre las propiedades de las capas formadas.

En la figura 1.1 (a), se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal de una típica capa de SiP crecida mediante este método de fabricación. Se puede observar la forma de la capa porosa basada en una red de poros entrelazados entre sí, con un tamaño medio de poro de 20 nm. La forma y el tamaño de los poros y la porosidad, definida como la proporción aire/silicio en el interior de la capa, pueden ser seleccionados a partir del control de los principales parámetros en el proceso de formación [16]. La resistividad y el tipo de silicio utilizado como sustrato, la densidad de corriente aplicada o la composición de la disolución electrolítica son algunos de los parámetros principales que gobiernan la formación, así como la presencia de luz en el ataque electroquímico, la temperatura ambiente, etc. A partir del control de estos parámetros, se pueden obtener poros longitudinales con una alta distribución del tamaño medio de poro, poros con forma dentrítica, poros entrelazados, etc.

Adicionalmente, a partir del ataque electroquímico del silicio, la estructura interna de las capas porosas resultantes puede ser descrita de una simple manera como una red de nanocristales de silicio [17-18]. El grado de cristalinidad del SiP ha sido ampliamente estudiado mediante técnicas de difracción de rayos-X [19-21] o espectroscopía Raman [22-24], encontrándose una amplia variedad de tamaños de nanocristales, llegando a ser inferiores a 5 nm. A pesar de ello, la técnica que mayor información ha facilitado sobre la estructura interna del SiP ha sido la microscopía electrónica de transmisión (TEM) [25-26]. En la figura 1.1 (b), se muestra una típica imagen de TEM (tomada de [27]) de una capa de SiP donde se observa su estructura interna formada a base de nanocristales de silicio, sin una dirección preferencial. La

distribución de tamaño de los nanocristales presenta una relación gaussiana. El tamaño medio de nanocristal, al igual que su distribución, también pueden ser determinada mediante el control de los principales parámetros en el proceso de fabricación.

a)



b)

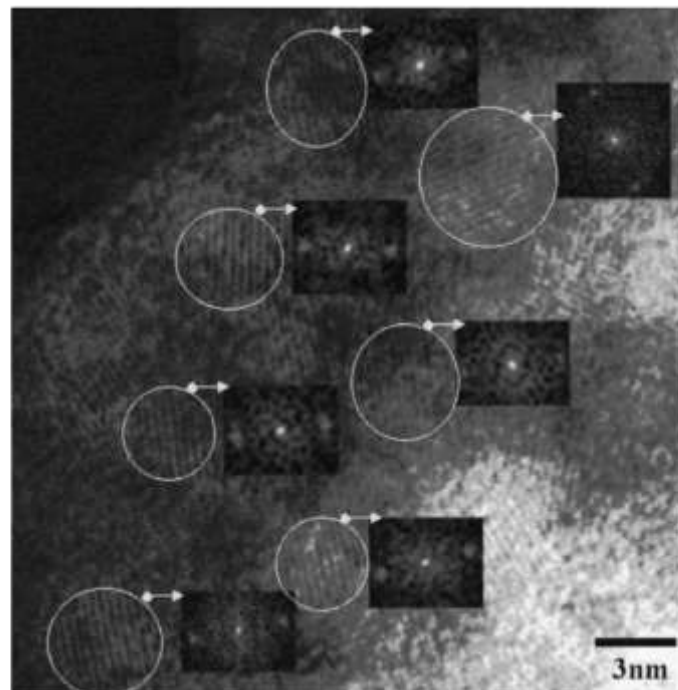


Figura 1.1. a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de una típica capa de SiP. b) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una típica capa de SiP, tomada de [27].

Esta compleja morfología dota al SiP de excelentes propiedades, las cuales lo convierten en un material muy prometedor para el desarrollo de numerosas aplicaciones en diversos campos científicos, desde la optoelectrónica o la fotónica, hasta en campos tan exóticos como la biomedicina.

El confinamiento cuántico en la estructura interna del SiP produce varios cambios en su estructura electrónica de bandas frente a la del silicio cristalino [28]. Primero, el confinamiento de su estructura reduce la simetría del sistema, llevando a un desdoblamiento de las bandas y convirtiendo el gap indirecto en directo o cuasi directo [29]. Segundo, el confinamiento aumenta la energía cinética de los portadores. De este modo, se produce un aumento en la energía de los niveles de la banda de conducción, obteniéndose un gap electrónico de energía superior a la del silicio cristalino [30]. La emisión foto y electroluminiscente ha sido atribuida a este confinamiento cuántico [2, 28]. Una de las líneas de investigación más seguida tras su conocimiento ha sido la obtención de dispositivos emisores de luz (LEDs) basados en este material [31-32]. Sin embargo, hay ciertos aspectos de la fotoluminiscencia del SiP que no pueden ser explicados por este confinamiento cuántico, como la dependencia anómala de la fotoluminiscencia con la temperatura [33]. Por ello, se estima que hay otros factores que influyen en este proceso, como la formación de siloxanos, la recombinación vía estados intermedios, etc.

Complementariamente a sus propiedades luminiscentes, las una de las principales ventajas del uso del SiP como componente fotónico es la posibilidad de obtener capas dieléctricas cuyas propiedades ópticas pueden seleccionarse controlando la porosidad. Es decir, dependiendo de las condiciones de formación, pueden obtenerse láminas de SiP cuyos poros y estructuras de silicio poseen tamaños inferiores a 20 nm. Por tanto, dentro de los rangos visibles e infrarrojos, con longitudes de onda muy superiores al tamaño de las estructuras, el SiP se comporta como un medio dieléctrico efectivo, es decir, un material ópticamente homogéneo cuyas propiedades ópticas dependen de la porosidad.

Otra de las propiedades del SiP es la alta superficie específica que posee, llegando a alcanzar valores en torno a $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [34]. La elevada superficie específica dota a las capas de una alta reactividad. De este modo, las propiedades físico-químicas del SiP se ven altamente influenciadas por su entorno químico. Esta influencia ha permitido el

desarrollo de todo tipo de sensores basados en este material, tanto ópticos [35-36] como eléctricos [37-38] o químicos [39], dependiendo del cambio producido. Además, la alta reactividad química del SiP permite la posibilidad de convertirlo en biocompatible [40]. Esto hecho ha generado nuevas aplicaciones. Por un lado, la alta sensibilidad del SiP para detectar todo tipo de moléculas biológicas ha abierto el camino para el desarrollo de biosensores específicos [41-42]. Por otro lado, la eficiente biocompatibilidad del SiP lo convierte en un sustrato apropiado para el cultivo *in vitro* de diferentes líneas celulares [43-44]. Adicionalmente, la demostración de que el SiP es un material biodegradable bajo diferentes ambientes fisiológicos [45], lo hacen un material muy apropiado para nuevas aplicaciones en el campo de la biomedicina [46]. Entre otras, el SiP ha sido testado como un biomaterial muy prometedor en implantes intraoculares [47] o como aditivo alimentario para la adición de nutrientes y medicamentos poco solubles [48-49]. Actualmente, uno de los principales hitos en el campo de la biomedicina es la fabricación de nano o micro partículas (dependiendo de su aplicación) de SiP, para su uso como liberador específico de fármacos [50-51] y marcadores celulares para aplicaciones *in vivo* [52-53]. Debido a la eficiente fotoluminiscencia de dichas nano/micro partículas de SiP, se puede determinar dónde se sitúan en cada momento. Además, la formación de sistemas híbridos, como partículas SiP-metal, que doten de nuevas propiedades al sistema como respuestas plasmónicas o magnéticas, pero que continúen siendo biocompatibles y biodegradables, aumentan las posibilidades de las mismas [54].

1.3. MOTIVACIÓN

En el campo de la fotónica, el SiP es un material que muestra gran potencial para la fabricación de dispositivos que sustituyan la actual tecnología microelectrónica, debido a su eficiente emisión luminiscente y su facilidad en la integración con la industria microelectrónica actual. Además, gracias a su alta reactividad química, estructuras basadas en este material con interesantes propiedades ópticas son grandes candidatas para el desarrollo de aplicaciones biofotónicas y biomédicas.

En la actualidad, una de las principales ramas de la fotónica es el desarrollo y fabricación de estructuras capaces de alterar la propagación de las ondas electromagnéticas, sin modificar sus propiedades electrónicas. Para ello, se necesitan

estructuras que, al igual que un semiconductor para los electrones, posean bandas de energías prohibidas para la propagación de los fotones [55-56]. Con este tipo de estructuras se podrían fabricar dispositivos similares a los transistores para la propagación de la luz, los llamados “transistores ópticos” [57-58]. Estos dispositivos supondrían una revolución tecnológica, ya que el uso de fotones como portadores de información aumentaría la velocidad de operación, se obtendría una mayor capacidad y mayor fiabilidad, debido a que los fotones interactúan mucho menos que los electrones, se tendría menores restricciones por calentamiento, etc.

En este campo de investigación, los cristales fotónicos supondrían la pieza básica para la fabricación de estos novedosos dispositivos. El término de cristal fotónico fue introducido varias décadas atrás por dos grupos independientes en entornos diferentes; E. Yoblonovitch [59] y S. Jonh [60] fueron quienes propusieron inhibir la propagación de la luz dentro de un material mediante el diseño de su constante dieléctrica interna. La periodicidad de la constante dieléctrica produce rangos de frecuencia prohibidas para la propagación de los fotones. A partir de este momento, el número de publicaciones acerca de los cristales fotónicos ha aumentado sustancialmente, y en la actualidad existen numerosos grupos de investigación especializados en este campo científico.

Dentro de este ámbito de investigación, la fabricación de cristales fotónicos basados en silicio y en SiP son de gran interés científico, debido a que serían totalmente compatibles con los actuales dispositivos electrónicos que utilizan el silicio como material fundamental. La utilización del SiP como material dieléctrico supondría todavía una mayor ventaja frente al silicio cristalino. Por un lado, la constante dieléctrica del SiP es fácilmente modulable, ya que depende de la porosidad de la capa [34, 61]. De este modo, a partir del control de la porosidad de la capa, se pueden ajustar las propiedades ópticas del sistema. Por otro lado, el SiP tiene una menor absorción en el rango visible que el silicio, debido al confinamiento cuántico de su estructura interna, reduciendo este tipo de pérdidas. En los últimos años, ha aumentado el interés en la fabricación de cristales fotónicos basados en SiP gracias a la facilidad con la que se pueden fabricar estructuras multicapas compuestas por capas de SiP de porosidades diferentes (ver detalles en el capítulo 2). Dichas estructuras permiten la alteración de la constante dieléctrica del sistema en una dirección [62-63]. Se han utilizado diversos métodos de fabricación para obtener cristales fotónicos basados en SiP en dos y tres

dimensiones, incluyendo técnicas litográficas [64-65] o el uso de silicio macroporoso [66-67].

Además, debido a la elevada área específica y reactividad química del SiP, la fabricación de estructuras ordenadas basadas en este material permite el desarrollo de nuevas aplicaciones. Una de las aplicaciones más populares de la estructuración ordenada del SiP y, en particular, de la combinación de sus propiedades ópticas como cristales fotónicos y la alta reactividad química del SiP, es el desarrollo de sensores y biosensores altamente específicos [68-71]. Por otro lado, la estructuración ordenada de materiales biocompatibles ha sido empleada en el estudio de la proliferación y comportamiento de las células humanas [72-73]. En el caso del SiP, su formación selectiva tras la implantación ordenada de iones de alta energía (MeV) en el silicio cristalino y su consiguiente ataque electroquímico en disoluciones de HF, ha permitido el estudio de la proliferación, anclaje específico y migración de células mesenquimales humanas [74-75].

Otra de las temáticas más actuales en el área de la fotónica es la resonancia plasmónica encontrada en películas delgadas y nanopartículas metálicas [76]. La incorporación de dichas partículas en el interior de materiales dieléctricos produce un cambio en sus propiedades intrínsecas. Las aplicaciones de este tipo de compuestos son numerosas [77]. Entre ellas se incluyen mejoras de los dispositivos usados en energías renovables, tales como las nuevas células solares plasmónicas [78], o en el campo de la biomedicina [79], donde gracias a la absorción plasmónica se han podido desarrollar todo tipo de biosensores [80] y biomarcadores específicos [81].

1.4. OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente Tesis doctoral ha sido el estudio de estructuras basadas en SiP para el desarrollo de diversas aplicaciones fotónicas, biofotónicas y biomédicas. Primero, gracias a las eficientes propiedades ópticas del SiP y su alta integración en la actual tecnología del silicio, se estudia el desarrollo de estructuras ordenadas basadas en este material para su uso como cristales fotónicos, los cuales compongan la base de los nuevos sistemas ópticos (Capítulo 3).

Complementariamente, debido a la alta área específica del SiP, se estudia las posibilidades de utilizar patrones periódicos ordenados de las capas de SiP para nuevas aplicaciones biomédicas, incluyendo biosensores de alta sensibilidad o plataformas para el estudio celular (Capítulo 4).

Otro de los objetivos desarrollados a lo largo de esta Tesis doctoral incluye la fabricación y caracterización de sistemas híbridos SiP-metal, para el desarrollo de novedosas aplicaciones fotónicas y biomédicas (Capítulo 5). Gracias a las propiedades resonantes de las nanopartículas metálicas, la incorporación de dichas nanopartículas en el interior de las capas porosas formaría nuevos sistemas con numerosas aplicaciones, desde el aumento en la eficiencia de conducción de dispositivos optoelectrónicos, hasta la fabricación de substratos que aumenten las señales Raman y de fluorescencia de diversas biomoléculas.

1.5. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

En el capítulo 2, se resumen los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización empleadas en la presente memoria de Tesis. Comienzan introduciéndose los procesos de formación de las láminas de SiP y de las estructuras multicapa, compuestas por películas de SiP con diferentes porosidades. A su vez, se detallan los principales métodos de fabricación de las estructuras complejas estudiadas. A continuación, se resumen los principios de las técnicas de caracterización empleadas. Por último, se termina con el resumen de los cultivos celulares realizados.

En el capítulo 3, se muestra el estudio correspondiente al diseño, la fabricación y caracterización de estructuras ordenadas basadas en SiP para su uso como cristales fotónicos. Tras introducir las principales propiedades de un cristal fotónico, el capítulo se divide en dos grandes grupos. En el primero, se detallan los estudios realizados sobre cristales fotónicos fabricados mediante el bombardeo iónico a través de máscaras metálicas. En el segundo, se presentan los resultados obtenidos en el diseño y la fabricación de estructuras ordenadas de silicio. Dichas estructuras están basadas en la formación selectiva del SiP tras irradiar la oblea de silicio con un haz de protones.

El capítulo 4 presenta los resultados obtenidos en la fabricación de patrones ordenados en SiP mediante técnicas interferenciales. Primero, se muestran los estudios

obtenidos mediante litografía óptica interferencial. Seguidamente, se resume la fabricación de patrones ordenados mediante la interferencia láser UV directa por máscara de fase en la superficie del SiP. Por último, se muestran algunas de las aplicaciones de los patrones desarrollados.

Los estudios sobre la fabricación de sistemas híbridos SiP-metal se muestran en el capítulo 5. Primeramente, se presenta la obtención de sistemas híbridos SiP-Cu fabricados mediante reacciones de desplazamiento asistidas por luz. Particularmente, estos sistemas muestran un gran potencial para el desarrollo de emisores de sonido. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos en procesos de introducción de nanopartículas de Au en el SiP mediante electrodeposición, para aumentar la generación de fotocorriente en dispositivos metal/Si/SiP/metal. Por último, se presenta el análisis de los sistemas SiP-Ag obtenidos mediante la inserción de coloides de plata en el interior de las capas porosas por succión capilar. La resonancia plasmónica de los coloides produce un aumento en las señales de fluorescencia de las moléculas ligadas a su superficie. Por esta razón, estos sistemas pueden considerarse prometedores substratos para diversas aplicaciones biomédicas. En particular, se muestran los estudios obtenidos en el aumento de la fluorescencia de la emodina, un típico fármaco antitumoral.

Finalmente, en el capítulo 6, se presenta un resumen junto con las conclusiones más significativas de este trabajo, así como un planteamiento de las posibles líneas futuras de investigación.

1.6. REFERENCIAS

- [1] W. Adcock, M. Jones, J. Thornhill and E. Jackson, "Silicon transistor," *Proceedings of the IRE*, vol. 42, pp. 1192-1198, 1954.
- [2] L. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physic Letters*, vol. 57, no. 10, p. 1046, 1990.
- [3] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon and F. Muller, "Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon," *Applied Physic Letters*, vol. 59, no. 3, p. 304, 1991.
- [4] N. Koshida and H. Koyama, "Visible electroluminescence from porous silicon," *Applied Physic Letters*, vol. 60, no. 3, p. 347, 1992.

-
- [5] "ISI Web of Knowledge," [Online]. Available: <http://www.isiknowledge.com>. [Accessed Enero 2013].
- [6] A. Uhler, "Electrolytic shaping of germanium and silicon," *Bell System Technical Journal*, vol. 35, pp. 333-347, 1956.
- [7] Y. Watanabe and T. Sakai, "Application of a thick anode film to semiconductor devices," *Reviews of the Electrical Communications Laboratories*, vol. 19, no. 7-8, p. 899, 1971.
- [8] K. Imai and H. Unno, "FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) technology and its application to LSI's," *Electron Devices*, vol. 31, no. 3, pp. 297-302, 1984.
- [9] G. Bomchil and A. Halimaoui, "Porous silicon: The material and its applications to SOI," *Microelectronic Engineering*, vol. 8, no. 3-4, pp. 293-310, 1988.
- [10] G. Bomchil, A. Halimaoui and R. Herino, "Porous silicon: the material and its applications in silicon-on insulator technologies," *Applied Surface Science*, vol. 41, no. 42, pp. 604-613, 1989.
- [11] D. Turner, "Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 105, no. 7, pp. 402-408, 1958.
- [12] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov and M. Kamenova, "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching," *Thin Solid Films*, vol. 297, no. 1-2, pp. 9-12, 1997.
- [13] É. Vázquez, E. Szilágyi, P. Petrik, Z. Horváth, T. Lohner, M. Fried and G. Jalsovsky, "Porous silicon formation by stain etching," *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 295-302, 2001.
- [14] R. Hummel and S. Chang, "Novel technique for preparing porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 61, no. 16, pp. 1965-1967, 1992.
- [15] M. Saadoun, N. Mliki, K. Daoudi, B. Bessais, H. Ezzauia and R. Bennaceur, "Vapour-etching-based porous silicon: a new approach," *Thin Solid Films*, vol. 405, no. 1-2, pp. 29-34, 2002.
- [16] R. Smith and S. Collins, "Porous silicon formation mechanisms," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, p. R1, 1992.
- [17] R. Martín-Palma, L. Pascual, A. Landa, P. Herrero and J. Martínez-Duart, "High-resolution transmission electron microscopic analysis of porous silicon/silicon interface," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 13, pp. 2517-2519, 2004.
- [18] L. Pascual, R. Martín-Palma, A. Landa-Canovas, P. Herrero and J. Martínez-Duart, "Lattice distortion in nanostructured porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 25, pp. 251921-251923, 2005.
- [19] R. Martín-Palma, L. Pascual, P. Herrero and J. Martínez-Duart, "Monte Carlo determination of crystallite size of porous silicon from x-ray line broadening," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 21, pp. 211906-211908, 2004.
- [20] D. Buttard, D. Bellet, G. Dolino and T. Baumbach, "Thin layers and multilayers of porous silicon: X-ray diffraction investigation," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 5814, 1998.

- [21] D. Bellet and G. Dolino, "X-ray diffraction studies of porous silicon," *Thin Solid Films*, vol. 276, no. 1-2, pp. 1-6, 1996.
- [22] R. Goodes, T. Jenkis, M. Beale, J. Benjamin and C. Pickering, "The characterization of porous silicon by Raman spectroscopy," *Semiconductor Science Technology*, vol. 3, pp. 483-487, 1988.
- [23] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. T. Masumoto, T. Futagi and H. Mimura, "Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites," *Physical Review B*, vol. 48, no. 4, pp. 2827-2830, 1993.
- [24] C. Cho, Y. Seo, H. Na and Y. Kim, "Size effects in Raman Scattering of porous silicon," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 33, no. 3, pp. 292-296, 1998.
- [25] A. Cullis, L. Canham and P. Calcott, "The structural and luminescence properties of porous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 909, 1997.
- [26] A. Parisini, R. Angelucci, L. Dori, A. Poggi, P. Maccagnani, G. Cardinali, G. Amato, G. Lerondel and D. Midellino, "TEM characterisation of porous silicon," *Micron*, vol. 31, no. 3, pp. 223-230, 2000.
- [27] R. Martín-Palma, L. Pascual, P. Herrero and J. Martínez-Duart, "Direct determination of grain sizes, lattice parameters and mismatch in porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 1, pp. 25-27, 2002.
- [28] G. John and V. Singh, "Porous silicon: theoretical studies," *Physics Reports*, vol. 263, no. 2, pp. 93-151, 1995.
- [29] J. Xia and Y. Chang, "Theory of the electronic structure of porous Si," *Physical Review B*, vol. 48, no. 8, pp. 5679-5186, 1993.
- [30] F. Romstad and E. Veje, "Experimental determination of the electrical band-gap energy of porous silicon and the band offsets at the porous silicon/crystalline silicon heterojunction," *Physical Review B*, vol. 55, no. 8, pp. 5220-5225, 1997.
- [31] L. Jan and L. Nenad, "High quantum efficiency for a porous silicon light emitting diode under pulse operation," *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 22, pp. 3048-3050, 1995.
- [32] P. Maruska, F. Namavar and K. N.M., "Current injection mechanism for porous-silicon transparent surface light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 61, no. 11, pp. 1338-1340, 1992.
- [33] N. Narasimhan, S. Banerjee, A. Srivastava and A. Sardesai, "Anomalous temperature dependence of photoluminescence in porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 62, pp. 331-333, 1993.
- [34] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics," *Surface Science Report*, vol. 38, no. 1-3, pp. 1-126, 2000.
- [35] V. Lin, K. Motesharei, K. Dancil and M. Sailor, "A porous silicon-based optical interferometric biosensor," *Science*, vol. 278, no. 5339, pp. 840-843, 1997.

- [36] V. Torres-Costa, F. Agulló-Rueda, R. Martín-Palma and J. Martínez-Duart, "Porous silicon optical devices for sensing applications," *Optical Materials*, vol. 27, no. 5, pp. 1084-1087, 2005.
- [37] S. Lewis, J. DeBoer, J. Gole and P. Hesketh, "Sensitive, selective and analytical improvements to porous silicon gas sensor," *Sensors and Actuators B*, vol. 110, pp. 54-65, 2005.
- [38] A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, P. Combette and A. Boyer, "Porous silicon layers used for gas sensor application," *Thin Solid Films*, vol. 297, no. 1-2, pp. 317-320, 1997.
- [39] M. Stewart and J. Buriak, "Chemical and biological applications of porous silicon technology," *Advanced Materials*, vol. 12, pp. 859-869, 2000.
- [40] A. Angelescu, I. Kleps, M. Mihaela, M. Simion, T. Neghina, S. Petrescu, N. Moldovan, C. Paduraru and A. Raducanu, "Porous silicon matrix for applications in biology," *Review Advanced Materials Science*, vol. 5, pp. 440-449, 2003.
- [41] G. Recio-Sánchez, V. Torres-Costa, M. Manso, D. Gallach, J. Lopez-García and R. Martín-Palma, "Towards the development of electrical biosensors based on nanostructured porous silicon," *Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 755-763, 2010.
- [42] A. Jane, R. Dronov, A. Hodges and N. Voelcker, "Porous silicon biosensors on the advance," *Trends in biotechnology*, vol. 27, no. 4, pp. 230-239, 2009.
- [43] M. Whitehead, D. Fan, P. Mukherjee, G. Akkaraju, L. Canham and J. Coffey, "High-porosity poly(epsilon-caprolactone)/mesoporous silicon scaffolds: calcium phosphate deposition and biological response to bone precursor cells," *Tissue Engineering Part A*, vol. 14, no. 1, pp. 195-206, 2008.
- [44] S. Alvarez, A. Derfus, M. Pchwartz, S. Bhatia and M. Sailor, "The compatibility of hepatocytes with chemically modified porous silicon reference to in vitro biosensors," *Biomaterials*, vol. 30, no. 1, pp. 26-34, 2009.
- [45] S. Anderson, H. Elliot, D. Wallis, L. Canham and J. Powell, "Dissolution of different forms of partially porous silicon wafers under simulated physiological conditions," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 197, no. 2, pp. 331-335, 2003.
- [46] R. Martín-Palma, M. Manso-Silván and V. Torres-Costa, "Biomedical applications of nanostructured porous silicon: a review," *Journal of Nanophotonics*, vol. 4, no. 1, p. 042502, 2010.
- [47] S. Low, N. Voelcker, L. Canham and K. Williams, "The biocompatibility of porous silicon in tissues of the eyes," *Biomaterials*, vol. 30, no. 15, pp. 2873-2880, 2009.
- [48] F. Wang, H. Hui, T. Barnes, C. Barnett and C. Prestidge, "Oxidized mesoporous silicon microparticles for improved oral delivery of poorly soluble drugs," *Molecular Pharmacology*, vol. 7, no. 1, pp. 227-236, 2010.
- [49] L. Canham, "Nanoscale semiconducting silicon as a nutritional food additive," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 18, p. 185704, 2007.

- [50] J. Salonen, A. Kaukonen, J. Hirvonen and V. Lehto, "Mesoporous silicon in drug delivery applications," *Journal of Pharmaceutical Science*, vol. 97, no. 2, pp. 632-653, 2007.
- [51] M. Kaasalainen, E. Makila, J. Riikonen, M. Kovalainen, K. Jarvinen, K. Herzig, V. Lehto and J. Salonen, "Effect of isotonic solutions and peptide adsorption on zeta potential of porous silicon nanoparticle drug delivery formulations," *Pharmaceutical Nanotechnology*, vol. 431, pp. 230-236, 2012.
- [52] J. Park, L. Gu, G. Von Maltzahn, E. Rouslahti, S. Bhatia and M. Saliro, "Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications," *Nature Materials*, vol. 8, pp. 331-336, 2009.
- [53] L. Osminkina, K. Tamarov, A. Sviridov, R. Galkin, M. Gongalsky, V. Solovyev, A. Kudryavtsev and V. Timoshenko, "Photoluminescence biocompatible silicon nanoparticles for cancer theranostic applications," *Journal of Biophotonics*, vol. 5, no. 7, pp. 529-535, 2012.
- [54] A. Muñoz-Noval, V. Sánchez-Vaquero, V. Torres-Costa, D. Gallach, M. Manso-Silván, J. García-Ruiz and R. Martín-Palma, "Silicon-based hybrid luminescent/magnetic porous nanoparticles for biomedical applications," *Journal of Nanophotonics*, vol. 5, no. 1, p. 051505, 2011.
- [55] J. Joannopoulos, P. Villeneuve and S. Fan, "Photonic crystals: putting a new twist on light," *Nature*, vol. 386, pp. 143-149, 1997.
- [56] E. Yablonovitch, "Photonic Crystals: Semiconductors of light," *Scientific American*, pp. 47-55, 2001.
- [57] J. Li and K. Zhu, "A quantum optical transistor with a single quantum dot photonic crystal nanocavity," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 5, p. 055202, 2011.
- [58] D. Miller, "Are optical transistors the logical next step?," *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 3-5, 2010.
- [59] E. Yablonovitch, "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics," *Physical Review Letters*, vol. 58, pp. 2059-2062, 1987.
- [60] S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 23, pp. 2486-2489, 1987.
- [61] E. Astrova and V. Tolmachev, "Effective refractive index and composition of oxidized porous silicon films," *Material Science and Engineering B*, vol. 69, no. 70, pp. 142-148, 2000.
- [62] S. Weiss and P. Fauchet, "Porous silicon one-dimensional photonic crystals for optical signal modulation," *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 12, no. 6, pp. 1514-1519, 2006.
- [63] A. Loni, L. Canham, M. Berger, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, H. Arrand and T. Benson, "Porous silicon multilayer optical waveguides," *Thin Solid Films*, vol. 276, no. 1-2, pp. 143-146, 2006.

- [64] M. Makarova, J. Vuckovic, H. Sanda and Y. Nishi, "Two-dimensional porous silicon crystal light emitters," *Laser and Electro-Optics 2006 and 2006 Quantum Electronics and Laser Science Conference*, pp. 1-2, 2006.
- [65] N. Gutman, D. Lubarski and A. Sa'ar, "One and two-dimensional porous silicon photonic crystals: momentum dispersion relations and stopbands analysis," *Physica Status Solidi C*, vol. 6, pp. 1634-1638, 2009.
- [66] F. Müller, A. Birner, U. Gösele, V. Lehman, S. Ottow and H. Föll, "Structuring of macroporous silicon for applications as photonic crystals," *Journal of Porous Materials*, vol. 7, no. 1-3, pp. 201-204, 2000.
- [67] A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele and K. Busch, "Silicon-Based Photonic Crystals," *Advance Materials*, vol. 13, no. 6, pp. 377-388, 2001.
- [68] E. Descrovi, F. Frascella, B. Sciacca, F. Geobaldo, L. Dominici and F. Michelotti, "Coupling of surface waves in highly defined one-dimensional porous silicon photonic crystals for gas sensing applications," *Applied Physic Letters*, vol. 91, p. 241109, 2007.
- [69] M. Lee and P. Fauchet, "Two-dimensional silicon photonic crystal based biosensing platform for protein detection," *Optics Express*, vol. 15, no. 8, p. 4532, 2007.
- [70] M. Orosco, C. Pacholski, G. Miskelly and M. Sailor, "Protein-coated porous-silicon photonic crystals for amplified optical detection of protease activity," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 11, pp. 1393-1396, 2006.
- [71] S. MEade, M. Yoon, K. Ahn and M. Sailor, "Porous silicon photonic crystals as encoded microcarriers," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 20, pp. 1811-1814, 2004.
- [72] A. Doyle, F. Wang, K. Matsumoto and K. Yamada, "One-dimensional topography underlies three-dimensional fibrillar cell migration," *Journal of Cell Biology*, vol. 184, pp. 481-490, 2009.
- [73] R. Petrie, A. Doyle and K. Yamada, "Random versus directionally persistent cell migration," *Nature Review Molecular Cell Biology*, vol. 10, no. 8, pp. 538-549, 2009.
- [74] E. Punzón-Quijorna, V. Sánchez-Vaquero, A. Muñoz-Noval, M. Perez-Roldán, R. Martín-Palma, F. Rossi, A. Climent-Font, M. Manso-Silvan, J. García-Ruiz and V. Torres-Costa, "Nanostructured porous silicon micropatterns as a tool for substrate-conditioned cell research," *Nanoscale ReseachLetters*, vol. 7, pp. 396-402, 2012.
- [75] V. Torres-Costa, M. G. Martínez, V. Sánchez-Vaquero, A. Muñoz-Noval, L. González-Mendez, E. Punzón-Quijorna, D. Gallach-Perez, M. Manso-Silvásn, A. Climent-Font, J. García-Ruiz and R. Martín-Palma, "Emginning of silicio surfaces at the micro and nanoscales for cell adheson and migration control," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7, pp. 623-630, 2012.
- [76] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Berlin: Springer, 1995.
- [77] M. García, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications," *Journal of Physic D: Applied Physic*, vol. 44, p. 283001, 2011.

- [78] K. Catchpole and A. Polman, "Plasmonic solar cells," *Optics Express*, vol. 16, no. 26, pp. 21793-21800, 2008.
- [79] M. Kogan, I. Olmedo, L. Hosta, A. Guerrero, L. Cruz and F. Albericio, "Peptides and metallic nanoparticles for biomedical applications," *Future Medicine*, vol. 2, no. 3, pp. 287-306, 2007.
- [80] J. Homola, Surface plasmon resonance based sensors, Berlin: Springer, 2006.
- [81] D. Geho, C. Jones, F. Petricoin and L. Liotta, "Nanoparticles: potential biomarker harvesters," *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 10, no. 1, pp. 56-61, 2006.

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo fundamental de este trabajo de Tesis es la fabricación de diversas estructuras basadas en silicio poroso nanoestructurado (SiP). Las estructuras diseñadas poseen unas propiedades ópticas que las hacen adecuadas para el desarrollo de aplicaciones en el campo de la fotónica y la biomedicina, como se verá a lo largo de la presente memoria de Tesis. Para fabricar las diferentes estructuras y determinar sus principales propiedades, es necesario utilizar diversas técnicas de fabricación y caracterización. En este capítulo se detallan las técnicas utilizadas con mayor importancia.

2.2. FABRICACIÓN DE SILICO POROSO NANOESTRUCTURADO

Una parte fundamental del presente trabajo de Tesis es la fabricación de películas de silicio poroso nanoestructurado (SiP). Éstas son formadas mediante el ataque electroquímico de obleas de silicio tipo p^+ en disoluciones de ácido fluorhídrico (HF) y etanol. Se ha elegido éste método de fabricación frente a otros como el ataque químico [1-3], puesto que permite la formación de capas más homogéneas, con alta reproducibilidad y con mayor control sobre su morfología.

Como se ha señalado, los substratos de partida para fabricar capas de SiP son obleas de silicio tipo p^+ dopado con boro, de baja resistividad ($\rho=0.01-0.02 \Omega\cdot\text{cm}$), orientación $\langle 100 \rangle$ y pulido por una de las caras. Con el objetivo de conseguir un contacto eléctrico eficiente para la aplicación de la corriente de anodización, la cara no pulida del silicio se metaliza con aluminio. Para ello, se utiliza un sistema de evaporización por cañón de electrones (filamento termoiónico) y se somete a un tratamiento térmico rápido a una temperatura de 400°C bajo atmósfera controlada, para difundir el aluminio dentro del silicio y formar un contacto óhmico de baja resistividad.

Para la formación de las capas de SiP, se utiliza un electrolito compuesto por ácido fluorhídrico (48% en *peso*) y etanol absoluto, en una proporción volumétrica de

1:2. Dependiendo de la aplicación particular, la corriente de anodización es variada entre 5 y 100 mA/cm², resultando en láminas de SiP de diferente porosidad. En la figura 2.1, se muestran imágenes características (vista superficie y sección transversal) obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de una capa de SiP fabricada bajo una densidad de corriente de 80 mA/cm² durante 7.5 segundos. Puede observarse que la capa resultante muestra una estructura porosa basada en poros longitudinales y una alta uniformidad en espesor. El tamaño de los poros oscila entre 40-60 nm. Mediante la variación de los principales parámetros en el proceso de fabricación, tales como la densidad de corriente aplicada, la disolución que forma el electrolito o el silicio de sustrato, se puede modificar la forma y tamaño de los poros.

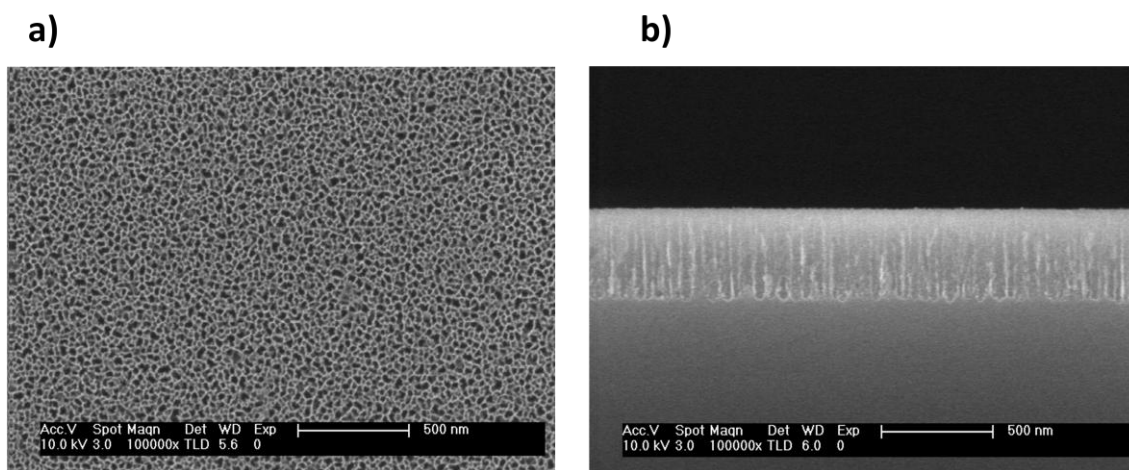


Figura 2.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondientes a una capa de SiP fabricada mediante el ataque electroquímico de Si bajo una densidad de corriente de 80 mA/cm² durante 7.5 segundos. **a)** Superficie de la capa. **b)** Sección transversal.

El ataque electroquímico del silicio se realiza en una celda electroquímica, esquematizada en la figura 2.2, específicamente diseñada para esta tarea. La celda está formada por una cubeta de teflón donde se aloja la disolución electrolítica y que posee una ventana transparente que permite el paso de la luz. En ella se introducen dos electrodos de platino (uno como cátodo y el otro de referencia) y un tercer electrodo (ánodo) terminado en el portamuestras. El portamuestras está formado por una placa metálica a la que se une el electrodo y donde se coloca la pieza de silicio por la cara no pulida. La muestra se ajusta con una tapa de teflón que permite la exposición a la disolución electrolítica de un área de 1.285 cm² de forma circular.

Para la realización del ataque electroquímico, primero se cortan las obleas de silicio en piezas de $1.4 \times 1.4 \text{ cm}^2$ y son montadas en el portamuestras, con la parte de silicio pulido expuesta a la disolución electrolítica. El ataque electroquímico se realiza conectando los electrodos a un potenciostato/galvanostato (EG&G Princeton Applied Research Model 263) controlado por ordenador. En el trabajo desarrollado, todos los ataques electroquímicos se realizan a corriente constante. Para obtener una mayor homogeneidad en las capas de SiP, la cara pulida del silicio es iluminada a través de la ventana transparente por una fuente halógena con una potencia de 100 W.

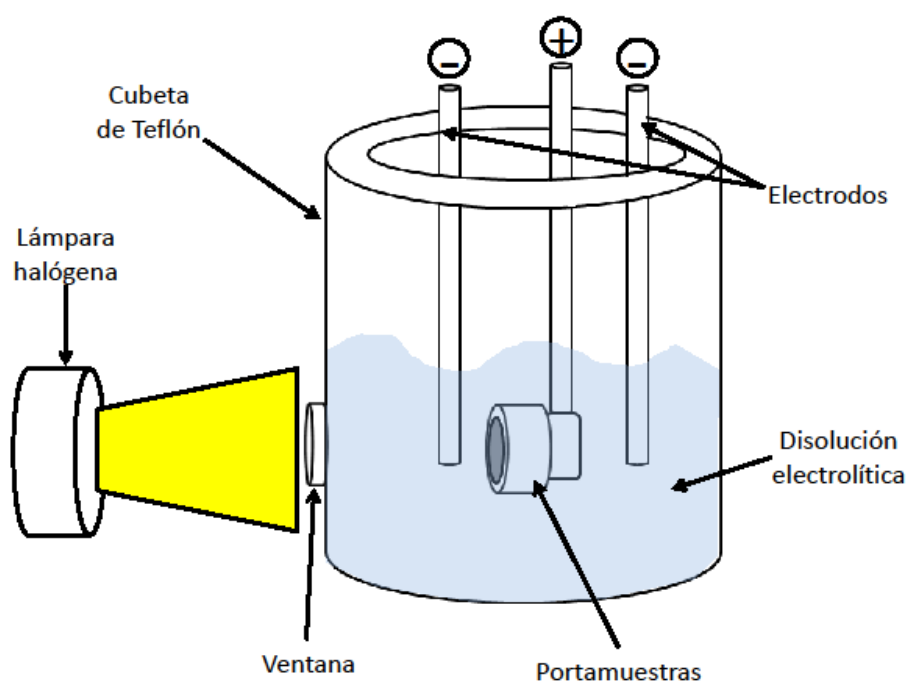


Figura 2.2: Esquema de la celda electroquímica utilizada para realizar el ataque electroquímico al silicio.

El proceso de disolución de silicio durante el ataque electroquímico para la producción de SiP, ha sido extensamente estudiado por diversos autores (ver por ejemplo las referencias [4-6]). Sin embargo, actualmente no se conoce la reacción exacta que tiene lugar en este proceso, siendo el modelo más aceptado para el silicio tipo p^+ el propuesto por Allongue *et al.* [7], esquematizado en la figura 2.3. Según este modelo, inicialmente el silicio cristalino posee una capa superficial de óxido nativo, la

cual se disuelve en contacto con la disolución de HF, pasivándose los átomos de silicio superficiales con enlaces con H (figura 2.3, paso 1) [8]. Seguidamente, los enlaces débiles Si-H reaccionan en presencia de agua gracias a la inyección de dos huecos (h^+), dando lugar a enlaces Si-OH (figura 2.3, paso 2). A continuación, un ión F^- desplaza al grupo OH, formando un enlace Si-F de fuerte carácter iónico (figura 2.3, paso 3). Este enlace induce una intensa polarización en el átomo de Si, debido a la alta electronegatividad del átomo de F, debilitando el resto de enlaces Si-Si con los átomos vecinos de la red. De este modo, estos enlaces pueden ser atacados por moléculas de H_2O o HF, arrancando el átomo de Si y formando enlaces Si-OH o Si-F, respectivamente (figura 2.3, paso 4). Los átomos de Si pertenecientes a la red pasarían a ser entonces átomos superficiales y se pasivizan con H, llevando a la situación inicial y produciéndose una repetición del proceso. Por último, el complejo de Si resultante puede reaccionar en la disolución con moléculas de H_2O ó HF, desprendiendo una molécula de H_2 (figura 2.3, paso 5).

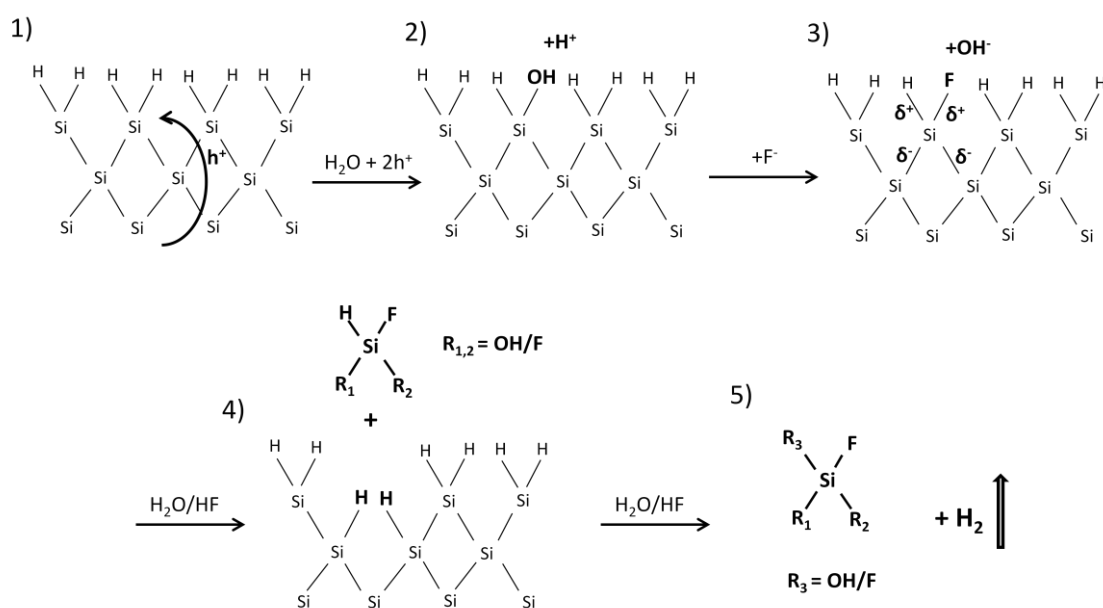


Figura 2.3: Modelo de disolución del silicio en HF por anodización. Adaptado de [5].

La disolución del silicio en HF y, por tanto, la formación de poros y nanocristales de Si, depende de la inyección de huecos (h^+) en el sistema que inicien las sucesivas reacciones. En la disolución, la intercara Si/HF se comporta como una unión Schottky,

en la cual los huecos llegan al electrolito tras atravesar la barrera de potencial de la zona de carga por efecto termoiónico [9]. Las irregularidades formadas en la superficie por la desaparición de átomos de Si, inducen una concentración de líneas de corriente en el fondo del poro, disminuyendo la barrera de potencial y produciendo una mayor concentración de huecos que favorecen la reacción en dichas zonas.

Por otro lado, la red de silicio remanente se vuelve más resistiva al desproveerse de portadores [10], limitando el ataque en las paredes del poro y favoreciendo el ataque en profundidad. A su vez, a medida que se diluye el silicio, se van formando las matrices de silicio poroso conteniendo cristales de silicio de tamaño nanométrico. Con la reducción de tamaño de los cristales se produce un ensanchamiento del gap por efecto de confinamiento cuántico [11], el cual se hace apreciable cuando el tamaño de las estructuras se hace menor que el radio del excitón de Bohr (típicamente menor de 6 nm en el caso del Si [12]). Estos dos factores dificultan la llegada de huecos a la red remanente de Si, favoreciendo la concentración de huecos al fondo de los poros. Este hecho es de gran importancia para la homogeneidad de las capas, ya que la estructura porosa prácticamente no resulta afectada una vez ha sido formada. Además, dicho comportamiento es clave para la formación de estructuras multicapas [13], como se detalla en el apartado 2.3.

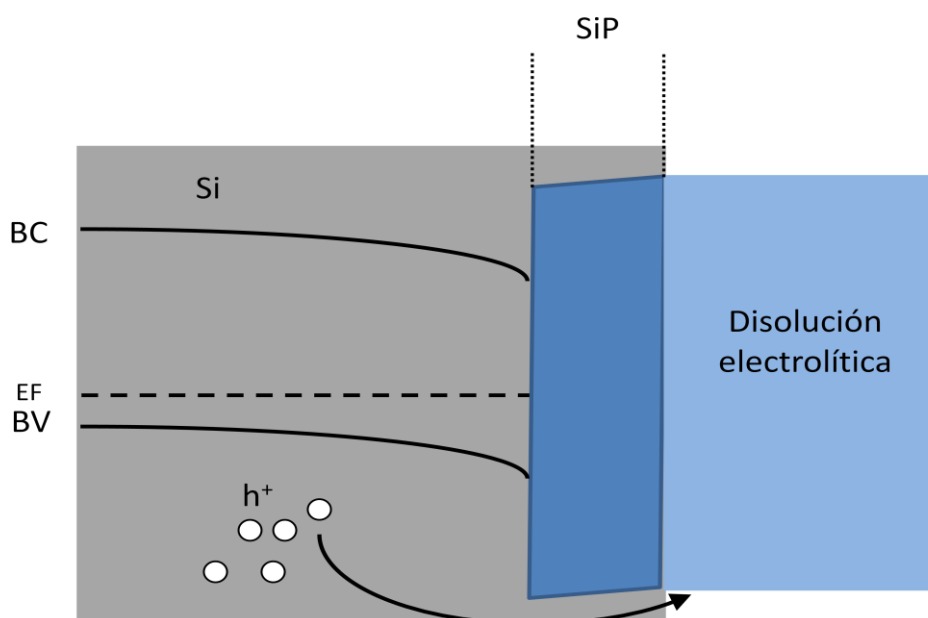


Figura 2.4: Esquema de la estructura de bandas de la intercara Si/SiP/electrolito durante el ataque electroquímico. Adaptado de [13].

Sin embargo, la formación de poros en la disolución del silicio sólo se produce cuando la corriente de portadores inyectados es menor que la velocidad de infiltración de los iones F^- dentro de los poros. Al aumentar la corriente de anodización aplicada, se incrementa la corriente de portadores inyectados. Si la corriente de anodización se aumenta por encima de un cierto valor umbral (J_{ep}) [14], se entraría en el régimen de electropulido, inhibiendo la formación de los poros.

El valor de la corriente umbral J_{ep} depende de diversos parámetros entre los que se encuentran el nivel de dopaje del silicio cristalino y la composición del electrolito, donde la relación molar entre el HF y el etanol es un factor crucial [15]. El etanol, gracias a su baja viscosidad, aumenta la difusión de los iones en la disolución. Así, aumentando la cantidad de etanol, se aumenta la velocidad de infiltración de los iones F^- en el interior de los poros.

La iluminación del sustrato de silicio durante el proceso de formación del SiP, es otro de los factores que contribuyen a la homogeneidad de las capas. La iluminación del silicio con luz de energía superior a su banda prohibida genera pares electrón/hueco. Debido a la aplicación de la corriente de anodización, los huecos h^+ se dirigirán hacia la intercara Si/electrolito, aumentando la concentración de huecos en la reacción y, por tanto, la velocidad del ataque y su homogeneidad.

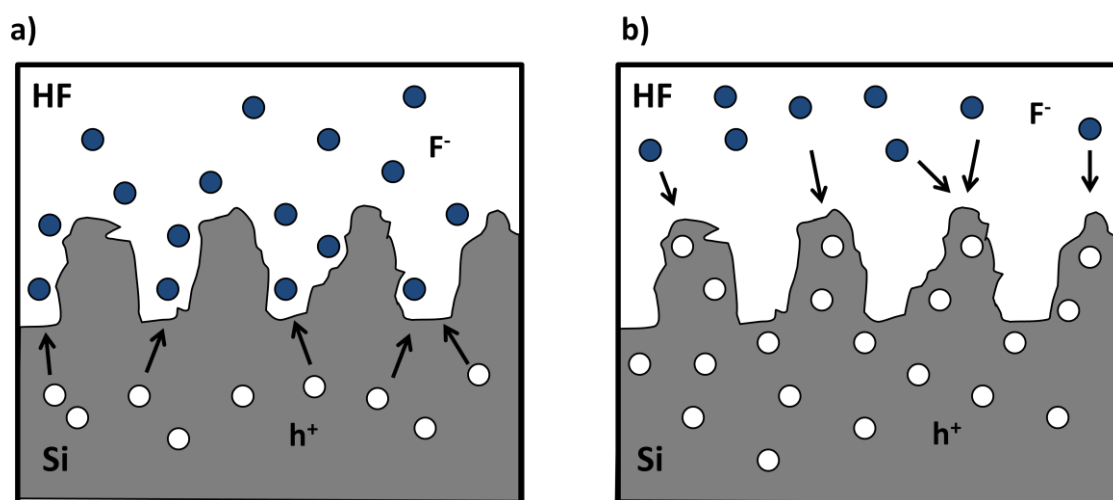


Figura 2.5: a) Los iones F^- alcanzan el fondo de los poros con anterioridad a la llegada de los huecos (h^+) a la superficie sin atacar. Como resultado los poros crecen en profundidad. b) Al aumentar la corriente de anodización, los huecos (h^+) son inyectados en la superficie sin atacar, sin que los iones F^- alcancen el fondo de los poros, encontrándose así en el régimen de electropulido de silicio. Adaptado de [13].

2.3. ESTRUCTURAS MULTICAPA

Para fabricar estructuras multicapa compuestas por capas de SiP con distintas porosidades, existen diversos métodos que incluyen la modificación del sustrato de silicio cristalino variando su nivel de dopaje en profundidad [16-17]. Entre todos ellos, para la formación de estructuras multicapa en el desarrollo de este trabajo de Tesis, se ha optado por variar la densidad de corriente aplicada durante el ataque electroquímico [18-19]. Esta técnica se ha considerado más conveniente debido a que permite la reproducción de morfología de las capas, pero no precisa emplear técnicas de mayor complejidad tecnológica y alto coste económico para modificar en profundidad el dopaje de la oblea de silicio.

Como se ha discutido en el apartado anterior, durante la formación del SiP, el silicio remanente es vaciado de portadores una vez formada la capa. Por tanto, la película de SiP formada no se ve afectada por la continuación del ataque electroquímico, durante los tiempos de ataque normalmente utilizados [20]. De este modo, la disolución del silicio solamente tiene lugar en el fondo de los poros. Al cambiar los parámetros de formación (generalmente la densidad de corriente) durante el ataque electroquímico, únicamente se verá afectada la capa de SiP que está creciendo en ese momento, dejando intacta la formada anteriormente. De esta manera se pueden obtener apilamientos de capas de SiP con características diferentes. Esta es la forma de obtener gradientes o estructuras multicapa con distintas porosidades y tamaños de nanocrystal.

Para fabricar estructuras multicapa que alternen dos porosidades diferentes, la densidad de corriente se varía periódicamente entre dos valores constantes, como se indica en la figura 2.6. De este modo, para cada densidad de corriente aplicada se crecen capas con distinta porosidad.

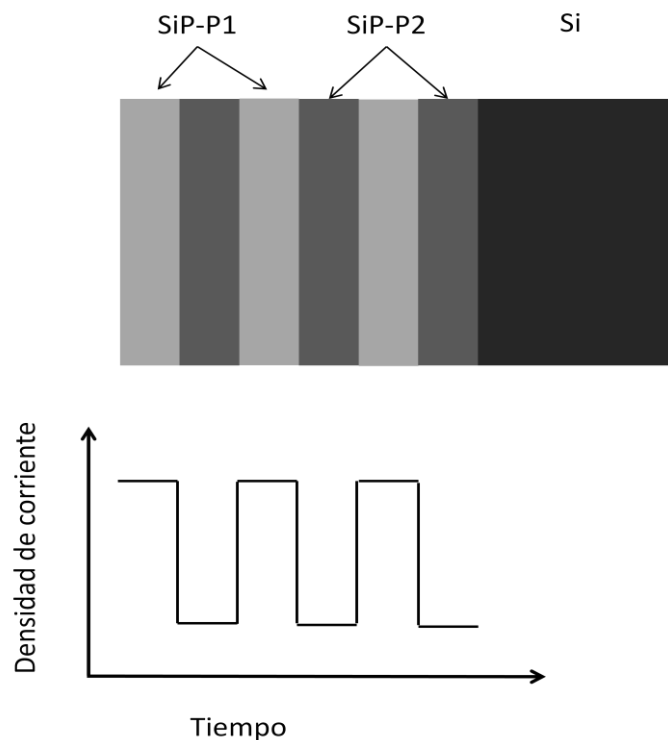


Figura 2.6. Esquema para la formación de estructuras multicapa mediante la variación de la densidad de corriente durante el proceso de fabricación. Adaptado de [11].

En la figura 2.7 se muestra la morfología típica de una estructura multicapa que alterna dos tipos de capa de SiP. Una de alta porosidad o bajo índice de refracción, formada bajo alta densidad de corriente, y otra de baja porosidad o alto índice de refracción, formada a baja densidad de corriente. Este tipo de estructura (o apilamiento) multicapa consigue alterar la propagación de la luz en la dirección donde son periódicas, tal y como se discute en el capítulo 3.

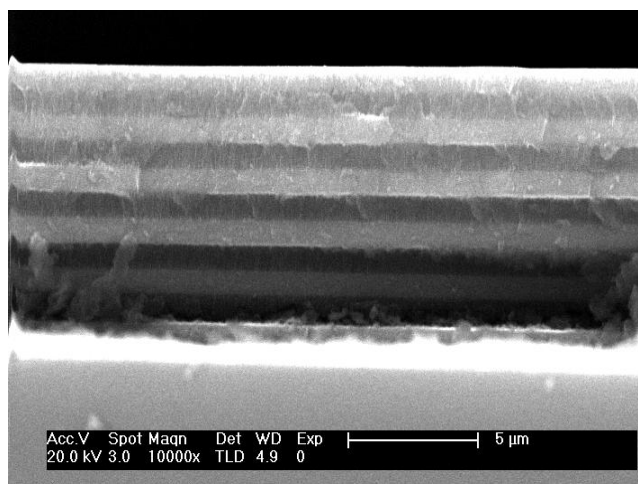


Figura 2.7. Sección transversal de una estructura multicapa que alterna dos tipos de capa de SiP.

2.4. FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS ORDENADAS EN SILICIO POROSO

Para la fabricación de estructuras ordenadas en SiP, se emplearon diversas técnicas de fabricación tales como el bombardeo iónico a través de una máscara metálica, la formación selectiva de SiP, litografía interferencial y la interferencia láser UV directa por máscara de fase. A continuación se resumen los fundamentos de cada una de las técnicas empleadas.

2.4.1. BOMBARDEO IÓNICO

En este trabajo, se fabricaron estructuras ordenadas basadas en SiP mediante bombardeo iónico a través de máscaras metálicas. Las estructuras resultantes presentan interesantes propiedades ópticas, como se discute en el capítulo 3. El método utilizado es un novedoso procedimiento experimental que simplifica la fabricación de estructuras respecto a otros métodos profusamente utilizados, basados en técnicas estándar empleadas en la fabricación de semiconductores [21-22].

En la figura 2.8 se esquematiza el proceso de fabricación. Para fabricar estructuras en dos dimensiones (2D), primero se realiza el ataque electroquímico del silicio en disoluciones de HF:etanol, para formar películas homogéneas de SiP. Tras la formación de la capa de SiP, una máscara metálica comercial (2000 Gilder TEM Cu) es colocada en la superficie de dichas capas de SiP mediante la aplicación de pintura de plata en los bordes de la misma. Las máscaras utilizadas tienen una estructura de cuadrícula formada por barras metálicas de anchura $5\ \mu\text{m}$, dejando cuadrados de aire de dimensiones $7.5 \times 7.5\ \mu\text{m}^2$. Por último, se realiza un bombardeo iónico de Argón de 1 KeV de energía mediante una fuente Kaufman en vacío. Tras el bombardeo iónico, se retira la máscara metálica obteniéndose la estructura ordenada sobre el substrato de silicio. El material eliminado por el bombardeo iónico crea columnas de aire en el interior de la capas de SiP con una periodicidad cuadrada. Las estructuras resultantes poseen dimensiones similares a las máscaras utilizadas.

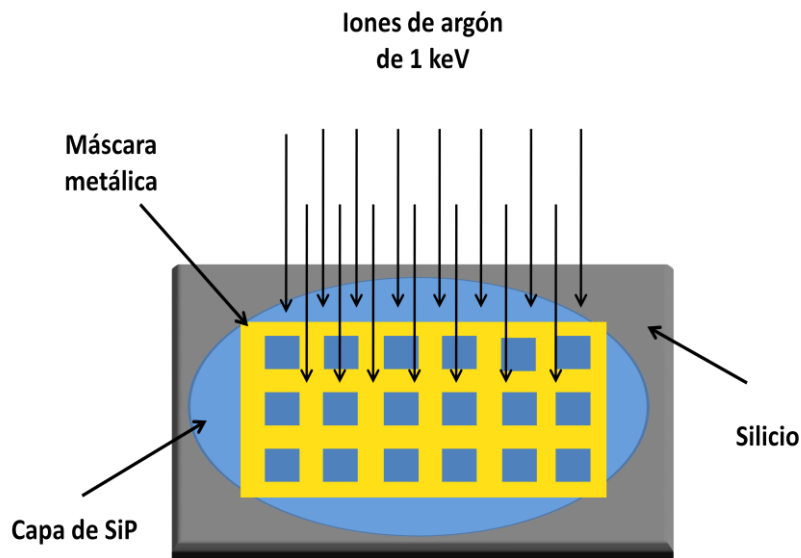


Figura 2.8. Representación esquemática del proceso de fabricación de las estructuras ordenadas mediante bombardeo iónico.

Para la formación de estructuras en tres dimensiones (3D) se realiza el mismo proceso de fabricación. Sin embargo, se crecen estructuras multicapas en lugar de una capa de SiP con propiedades homogéneas. Dichos apilamientos multicapa alternan dos tipos de porosidades muy dispares. Para ello, se varía periódicamente en el tiempo la densidad de corriente aplicada durante el ataque electroquímico, tal y como se explicó en la sección 2.3. De este modo, se forma un reflector de Bragg [23], el cual es capaz de alterar la propagación de la luz dentro del dispositivo en la tercera dimensión, como se discute en el capítulo 3. En la figura 2.9, se esquematizan las estructuras fabricadas en 2D y 3D.

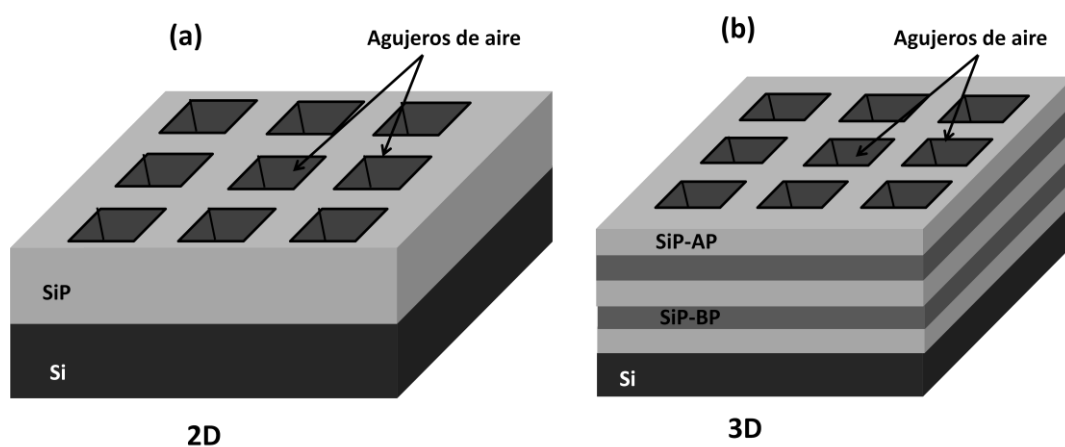


Figura 2.9. Esquema de las estructuras formadas mediante bombardeo de iones de Ar 1 KeV a través de una máscara metálica en (a) dos dimensiones y (b) tres dimensiones.

2.4.2. FORMACIÓN SELECTIVA

La formación selectiva del SiP nanoestructurado ha sido motivo de estudio durante los últimos años, gracias a la facilidad de disolver las capas de SiP en disoluciones básicas [24] y formar estructuras periódicas en matrices de silicio. Diversos métodos de fabricación permiten la formación selectiva del SiP. Algunos de los más comunes son la formación de defectos superficiales ordenados en el silicio cristalino, que inducen la formación de los poros en dichas zonas [22], o la implantación iónica selectiva en el silicio, que varía la resistividad del mismo, induciendo la formación selectiva del SiP durante el ataque electroquímico [25-26].

En este trabajo de Tesis, la fabricación de estructuras basadas en la formación selectiva de SiP se realiza mediante la irradiación ordenada de la superficie del silicio cristalino con haces de protones de alta energía, seguido del ataque electroquímico en disoluciones de HF:etanol. Este procedimiento permite localizar con mayor facilidad las zonas donde se forma selectivamente el SiP, pudiéndose obtener una gran variedad de estructuras [27]. Tras la formación selectiva del SiP, la capa se disuelve en disoluciones básicas obteniendo las estructuras ordenadas de silicio. Las irradiaciones con haces de protones se llevaron a cabo en el *Center for Ion Beam Applications, Department of Physics, National University of Singapore*, Singapur.

Con este método se fabricaron dos tipos de estructuras: redes cuadradas de columnas cilíndricas de silicio y estructuras autosoportadas, esquematizadas en la figura 2.10.

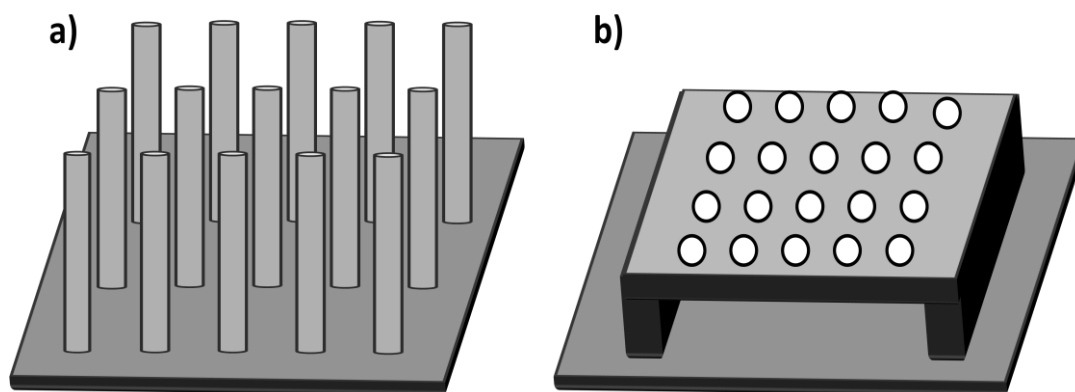


Figura 2.10. Representación de las estructuras fabricadas mediante la formación selectiva del SiP. **a)** Red cuadrada de columnas cilíndricas de silicio. **b)** Estructuras autosoportadas basadas en redes cuadradas de agujeros cilíndricos de aire en matrices de silicio de autosuspendidas.

a) Red cuadrada de columnas cilíndricas de silicio

Para la fabricación de las redes cuadradas de columnas cilíndricas de silicio basadas en la formación selectiva del SiP, varios pasos son necesarios, como se esquematiza en la figura 2.11. Primero, la oblea de silicio tipo p^+ (orientación $\langle 100 \rangle$, $\rho = 0,01-0,02 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) es irradiada de manera puntual mediante un haz focalizado de protones de alta energía. El haz de protones fue proporcionado por una microsonda nuclear perteneciente al centro de aplicaciones con haces de iones de la Universidad Nacional de Singapur. Como se observa en el paso 1 de la figura 2.11, para haces de protones con 1 MeV de energía y alta fluencia de protones ($10^{17} \text{ protones/cm}^2$), se producen regiones de alta densidad de defectos hasta una profundidad de $16 \text{ } \mu\text{m}$ en el interior del silicio cristalino [28-29]. Para la formación de la red cuadrada, las irradiaciones puntuales se realizaron con una separación espacial periódica. Tras la irradiación, se realiza un ataque electroquímico a la oblea de silicio en disoluciones de HF. La capa de SiP sólo se forma en las zonas no irradiadas (figura 2.11 paso 2). Por último, se sumerge el dispositivo en disoluciones básicas, para disolver la capa de SiP y obtener la correspondiente red cuadrada de columnas cilíndricas de silicio sobre el substrato (figura 2.11 paso3).

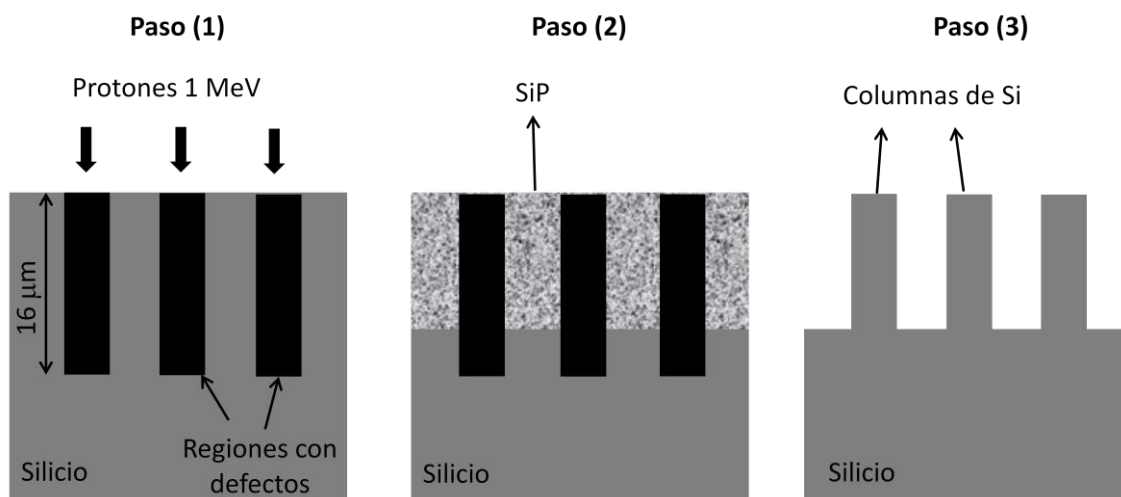


Figura 2.11. Esquema del proceso de fabricación de redes cuadradas de pilares de Si, basado en la formación selectiva de SiP. **Paso (1)**, la oblea de Si es puntualmente irradiada por un haz de protones de energía 1MeV. El haz de protones forma regiones con alta densidad de defectos en una profundidad de $16 \text{ } \mu\text{m}$ en el interior del silicio. **Paso (2)**, tras la irradiación, se realiza un ataque electroquímico que forma SiP sólo en las zonas no irradiadas. **Paso (3)**, por último, se sumerge el dispositivo en KOH, para eliminar la capa de SiP.

b) Estructuras autosoportadas

Basándose en el mismo proceso de fabricación descrito en el apartado anterior, se crearon estructuras ordenadas autosoportadas o *cuasi*-3D. Estas estructuras son periódicas en dos dimensiones con una tercera de altura finita (ver capítulo 3 apartado 3.6.2). Las estructuras fabricadas consistieron en redes cuadradas de orificios cilíndricos de aire en una matriz de silicio. Las estructuras están autosoportadas por sus extremos.

Para formar dichas estructuras, primero un haz de protones de 250 keV de energía es focalizado y barrido en ambas direcciones sobre la superficie del silicio, definiendo una red cuadrada, tal y como se observa en la vista superficial del paso 1 de la figura 2.12. Para protones con 250 keV de energía, las regiones con alta concentración de defectos son generadas a una profundidad media de $2.4\ \mu\text{m}$ en el interior del silicio cristalino. Con el objetivo de completar la estructura autosoportada, un haz de protones de 1 MeV de energía es focalizado en dos de los bordes de la red cuadrada formada por las irradiaciones anteriores (figura 2.12, paso 1). A dicha energía, el haz es capaz de formar regiones de alta concentración de defectos en una profundidad de $16\ \mu\text{m}$, como se explicó en el apartado anterior. Tras ser irradiada, la oblea de silicio se somete a un ataque electroquímico donde el SiP sólo se forma en las zonas no irradiadas (figura 2.12, paso 2). Sin embargo, en vez de formarse columnas cuadradas de SiP entre las líneas irradiadas a 250 keV, se forman estructuras cilíndricas. Esto se debe a que en las zonas doblemente irradiadas se produce una mayor dispersión en los defectos producidos a la red cristalina de silicio, creando al final motivos circulares de SiP.

Tras formar selectivamente el SiP, la capa se disuelve en disoluciones básicas. Como se puede observar en el paso 3 de la figura 2.12, las zonas irradiadas a mayor energía forman los soportes que sostienen la estructura periódica. Por último obtenemos una red cuadrada de orificios cilíndricos de aire en una matriz de silicio, que está suspendida por los soportes formados a mayor energía.

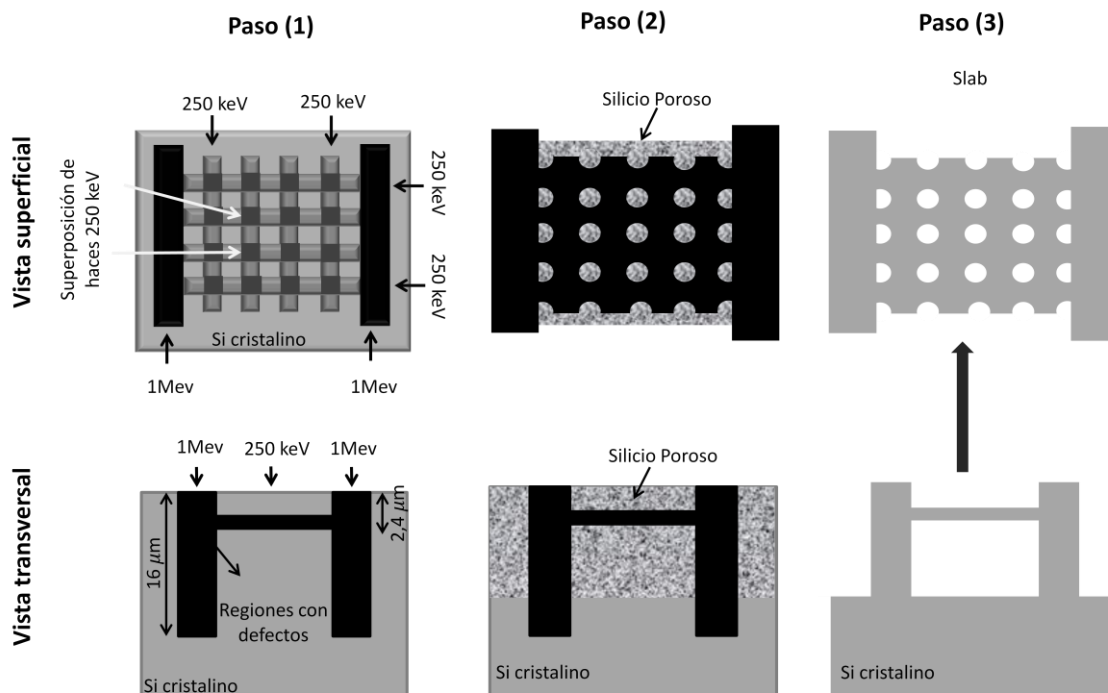


Figura 2.12. Representación esquemática del proceso de fabricación de estructuras autosoportadas de orificios cilíndricos de aire en Si, tanto en superficie como en sección transversal. **Paso (1)**, se realizan diferentes irradiaciones con el haz de protones sobre la oblea de Si que crea regiones con alta concentración de defectos. **Paso (2)**, se ataca electroquímicamente el Si, para formar SiP selectivamente. **Paso (3)**, se disuelve la capa de SiP en disoluciones básicas y se obtiene la estructura requerida.

2.4.3. LITOGRAFÍA ÓPTICA INTERFERENCIAL

Las técnicas litográficas son uno de los métodos más utilizados en la actualidad para la producción de todo tipo de circuitos integrados. Para la fabricación de estructuras ordenadas, este tipo de técnicas precisan películas sensibles o resinas que transfieran el patrón requerido al sustrato. En particular, la litografía interferencial expone una película fotosensible denominada fotorresina a la interferencia de luz de varios haces monocromáticos. El patrón recreado en la película fotosensible depende de la distribución de intensidad obtenida en la interferencia de los haces.

La fabricación de estructuras ordenadas en SiP mediante litografía interferencial se realizó en colaboración con el *Material Science Institute, Kaunas University of*

Technology, Lituania. Para la fabricación de estructuras ordenadas mediante esta técnica, varios pasos son necesarios tal y como se esquematiza la figura 2.13.

En primer lugar (paso 1), la fotorresina se deposita sobre el substrato mediante recubrimiento por centrifugación. La fotorresina utilizada fue del tipo ma-P-1205 positiva (Micro resist technology GmbH). Antes de exponer la película fotosensible a interferencia de luz, ésta es tratada térmicamente durante 45 segundos a una temperatura de 110 °C para dar más consistencia y homogeneidad a la capa.

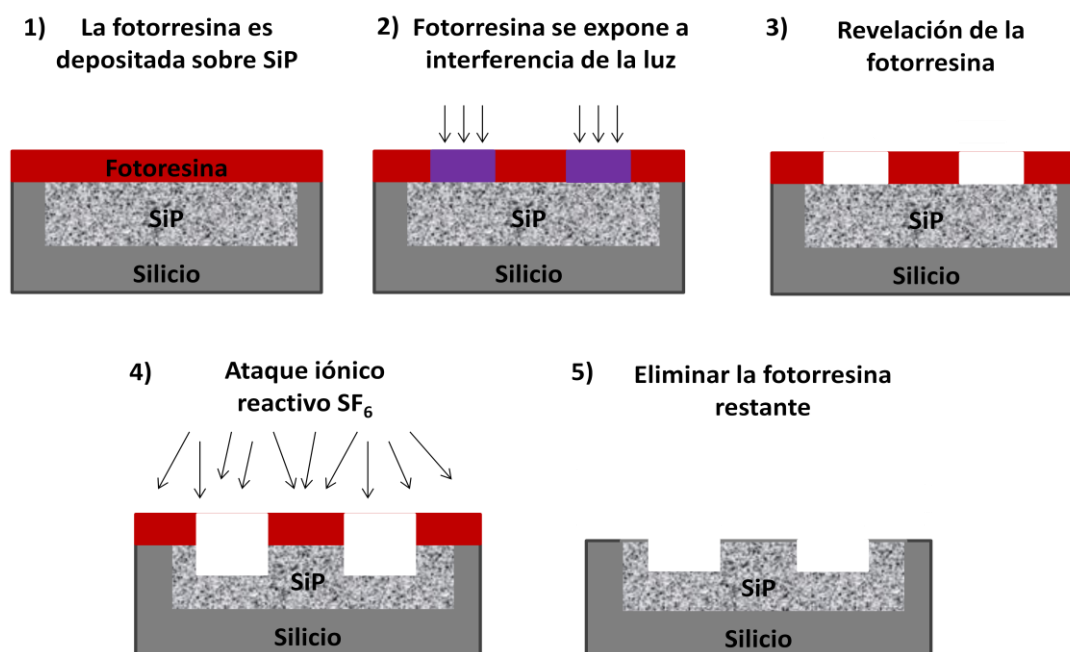


Figura 2.13. Esquema de los pasos seguidos para la fabricación de estructuras ordenadas en SiP mediante litografía óptica interferencial. **1)** La fotorresina se deposita sobre el SiP mediante revestimiento por centrifugación. **2)** La fotorresina se expone a la interferencia de los haces de luz. **3)** La fotorresina se revela para producir el patrón periódico en ella. **4)** Se realiza un ataque iónico reactivo de SF_6 para transferir el patrón a la SiP. **5)** Se eliminan los restos de fotorresina.

Posteriormente la fotorresina se expone a luz azul (paso 2) mediante interferencia de dos haces láser. El esquema del dispositivo experimental viene representado en la figura 2.14. Un láser continuo de He-Cd, de longitud de onda $\lambda=441.6$ nm, incide sobre un sistema de colimación mediante dos espejos (M1 y M2). El sistema de colimación consta de un microobjetivo 40x (Obx40), que aumenta el haz del láser, una apertura (Ap) y una lente (L1), las cuales coliman el haz de luz sobre un divisor de haz (BS). El divisor de haz utilizado fue una red de difracción de 556 nm de periodo. La red de

difracción divide el haz láser en dos haces que son focalizados sobre la muestra mediante otros dos espejos (M3 y M4).

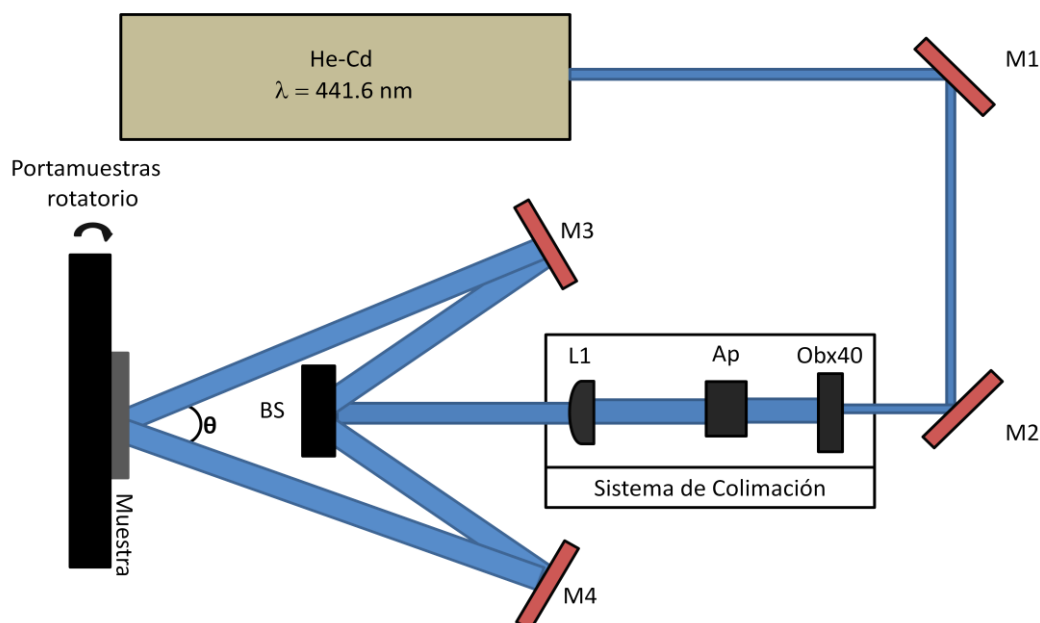


Figura 2.14. Esquema experimental de la interferencia de dos haces láseres para la fabricación de estructuras ordenadas mediante litografía interferencial.

Los haces de luz se ajustan de manera que la diferencia de recorrido óptico entre ambos haces sea nula justo en el punto central de la muestra. De tal modo, se puede controlar el periodo de la estructura que será iluminada mediante la variación del ángulo entre los haces θ , como se discute en el capítulo 4.

Tras exponer la fotorresina a la interferencia láser, la parte de la fotorresina que ha sido expuesta a la luz se revela mediante la inmersión del dispositivo en MF-26A-Develop (Megaposit) durante 10 segundos (paso 3). Para reducir la rugosidad de la superficie de la fotorresina revelada, se realiza un ataque por plasma de O_2 . Este ataque se realiza en un equipamiento Plasma-600T, bajo los parámetros usuales utilizados para este tipo de proceso: presión: 10^{-2} Torr; frecuencia: 13.56Hz; potencia= 0.3 W/cm^2 durante 2 minutos con una pureza gaseosa de 99.5%.

Antes de realizar el ataque iónico reactivo SF_6 para transferir el patrón en el substrato (paso 4), la fotorresina es tratada térmicamente a 100°C durante 1 min. El ataque iónico fue realizado utilizando condiciones típicas para estructuras de silicio [30], a un vacío de 10^{-3} Torr y con una densidad de potencia de 0.25 W/cm^2 . El tiempo

de ataque se fue variando en función del espesor de la capa de fotorresina y de la profundidad deseada para los patrones, en tiempos típicos de 3 a 8 minutos.

Por último, la fotorresina restante tras el ataque iónico reactivo SF_6 es eliminada introduciéndola en MrRem 600 durante 10 minutos a una temperatura de 80 °C (Paso 5). Tras eliminar la fotorresina, la muestra es lavada primero en N-dimetilformamida (DMF) y después en acetona, para eliminar todo tipo de restos orgánicos.

2.4.4. INTERFERENCIA LÁSER UV DIRECTA

La fabricación de patrones ordenado en SiP mediante interferencia láser UV se realiza tras focalizar los haces láser difractados por una máscara de fase directamente sobre la superficie del SiP. Las irradiaciones láser para la fabricación de las estructuras se llevaron a cabo en colaboración con el *Laser Processing Group, del Instituto de Óptica del Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España*.

a) Interferencia de dos haces

Para la fabricación de estructuras unidimensionales de SiP mediante interferencia láser, se necesita acoplar dos haces de luz monocromática sobre la muestra. En la figura 2.15 se esquematiza el sistema experimental utilizado. Como se puede observar, un láser de excímeros de ArF operando a 193 nm, con un tiempo de pulso de 20 ns, es focalizado sobre una máscara de fase (MF). La máscara de fase utilizada fue una *Laser-Laboratorium Göttingen GmbH* de cristal de silicio, la cual está optimizada para obtener una gran eficiencia en la difracción de los órdenes ± 1 a una longitud de onda de 193 nm. Los haces difractados son superpuestos para que interfieran en la superficie del SiP a un ángulo θ , a través de un sistema de lentes colocadas en una típica configuración telescópica (L1-2).

Variando el sistema de lentes que focalizan los haces difractados se puede cambiar el ángulo entre haces, modificando así el periodo del patrón formado. Además, la variación de la potencia de descarga del excímero permite controlar la fluencia del haz para cada configuración telescópica utilizada.

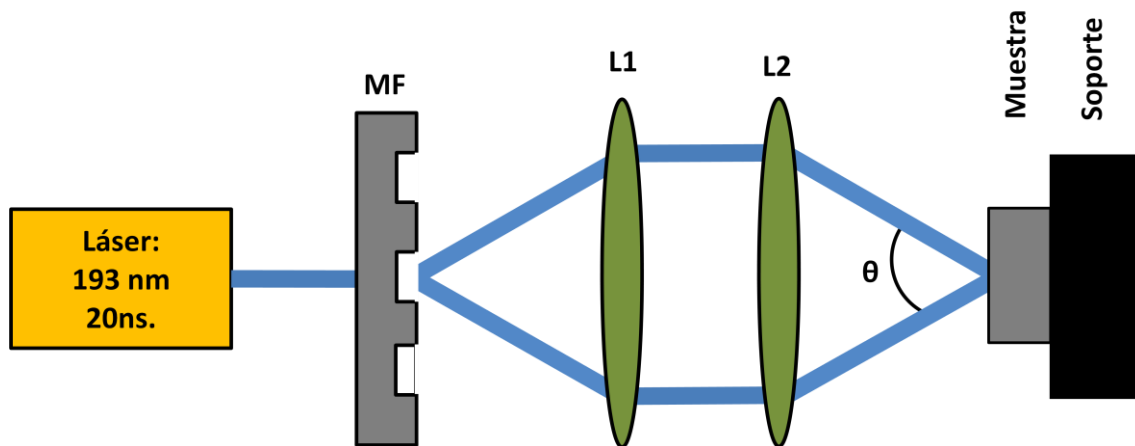


Figura 2.15. Esquema del sistema experimental utilizado para la fabricación de estructuras unidimensionales en SiP mediante la directa exposición a la interferencia de dos haces UV.

b) Interferencia de cuatro haces

La fabricación de superficies ordenadas en dos dimensiones se realiza mediante la interferencia de 4 haces, con el método denominado generador de difracción de retardo variable [31-32]. Para ello, es necesario el uso de dos máscaras de fase con una orientación relativa entre ambas de 90° , como se muestra en la figura 2.16. De este modo, los haces difractados en la primera máscara (MF-1) se propagan en un plano perpendicular al de los haces difractados por la segunda máscara (MF-2). Ambos pares de haces son superpuestos en la superficie de la muestra mediante el mismo sistema telescópico de lentes.

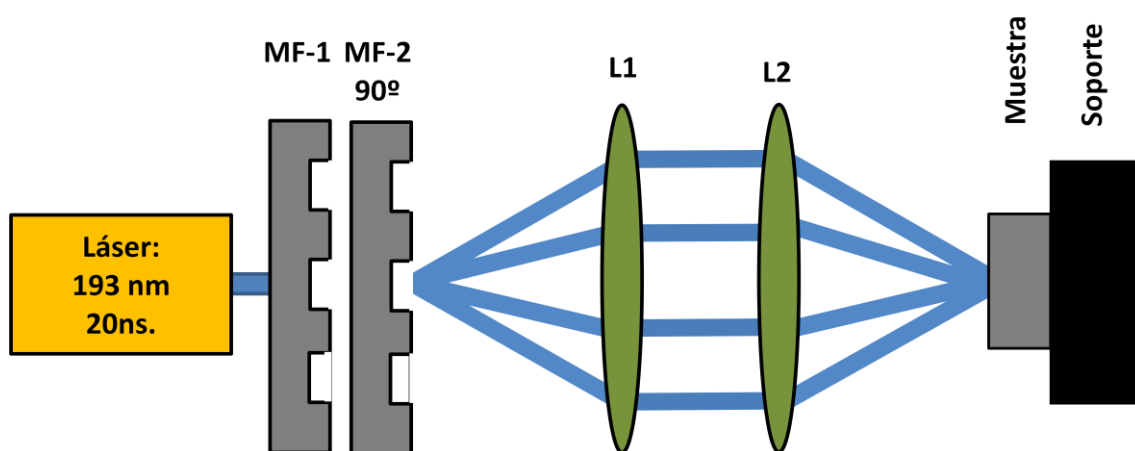


Figura 2.16. Esquema experimental para la interferencia de 4 haces.

2.5. FABRICACIÓN DE SISTEMAS HÍBRIDOS SILICIO POROSO-METAL

Durante el desarrollo del presente trabajo de Tesis, se fabricaron varios tipos de sistemas SiP-metal mediante diferentes métodos de síntesis. En primer lugar, se estudian sistemas híbridos compuestos por SiP y cobre (SiP-Cu) fabricados mediante reacciones de desplazamiento asistidos por luz. Posteriormente, se obtienen sistemas híbridos con oro (SiP-Au), a través de la electrodeposición de nanopartículas de Au en el interior de las capas porosas. Por último, se fabrican sistemas híbridos con plata (SiP-Ag) mediante la inserción por succión capilar de coloides de plata. En el capítulo 5 se discuten algunas de las aplicaciones de los sistemas híbridos SiP-metal fabricados, gracias a las propiedades plasmónicas absorbentes de las nanopartículas metálicas en el interior de las películas de SiP. A continuación, se detallan los métodos de síntesis empleados en la fabricación de los sistemas híbridos.

2.5.1. REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO

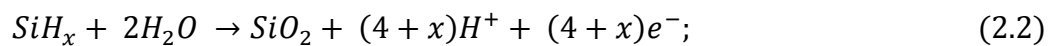
Los sistemas híbridos compuestos por SiP y nanopartículas de cobre son fabricados mediante reacciones de desplazamiento asistidas por luz. Antes de explicar la nucleación e infiltración de Cu en las películas de SiP mediante este método de síntesis, cabe destacar que la deposición de metales sobre silicio tiene algunas características especiales [33-34]. Primero, las capas metálicas crecen en forma de islas, según el mecanismo de Volmer-Weber [35], debido a la poca interacción química entre el silicio y el metal. Además, una vez depositado un núcleo de metal en la superficie del silicio, el resto de núcleos metálicos se depositan preferentemente encima de los núcleos formados [36].

Segundo, en el proceso de deposición metálica el silicio actúa como agente reductor, cediendo electrones a los iones metálicos para dar lugar a la deposición espontánea del metal en condiciones concretas [37-38]. La naturaleza semiconductor del silicio permite la fotoexcitación de electrones al incidir luz de energía mayor que el ancho de banda prohibida (gap). Además, el proceso de fotoexcitación favorece la transferencia de portadores minoritarios a la intercara Si/electrolito para sustratos de

silicio tipo p^+ . Para este tipo de sustratos, se ha demostrado la deposición de motivos de metal bajo la aplicación selectiva de luz [39-40]. Para ello, el potencial redox del sistema debe estar lejos de la banda de valencia del silicio, si no las reacciones de desplazamiento suceden espontáneamente en toda la superficie.

Para sustratos de SiP, la deposición metálica tiene algunas características especiales frente a otros materiales porosos como la alúmina porosa, que necesita procedimientos adicionales para la electrodeposición de metales [41]. Gracias a que las paredes de los poros poseen propiedades similares a la superficie de la capa, la deposición metálica se produce también en las paredes y en el fondo de los poros. Se puede obtener un mayor control de la forma y velocidad de la deposición de Cu en el interior del SiP mediante electrodeposición. Sin embargo, las reacciones de desplazamiento en este proceso son inevitables [42-43].

La deposición de Cu en SiP mediante reacciones de desplazamiento consiste en la reducción de los iones metálicos presentes en la disolución gracias a la acción reductora de la capa semiconductor [44]. Durante este proceso, la capa de SiP se oxida cediendo electrones a los iones metálicos para que se reduzcan tanto en superficie como en profundidad, siguiendo las siguientes reacciones:



Los potenciales estándar tomados frente a un electrodo de referencia de hidrógeno vienen dados al lado de cada una de las reacciones, siendo los de la oxidación de los hidruros de Si (2.2) similares al de la oxidación del Si (2.1), sin variar significativamente con el pH [45]. Dado que el potencial estándar de la reacción para la reducción del Cu (2.3) es más positivo que el de la oxidación de la capa porosa, la reacción es favorable. Si el pH de la reacción es bajo, la evolución de hidrógeno compite con la reducción del Cu, disminuyendo la eficiencia de la deposición:



Pero debido a que su potencial de reducción es menor que el del Cu, la deposición metálica sigue siendo preferente.

Para aumentar la deposición de Cu en el interior del SiP, la reacción de desplazamiento se realiza asistida por luz. Al incidir la luz con energía mayor a la energía del gap del SiP, la fotoexcitación de electrones a la banda de conducción favorece la reducción del Cu metálico en las zonas internas de los poros [46].

Durante el trabajo de Tesis presente, la infiltración de cobre en el interior de las capas de SiP se realiza mediante la inmersión de las películas de SiP en disoluciones acuosas de $CuSO_4$ en concentraciones típicas de 0.05 a 0.01 M. Además, se añade H_2SO_4 en concentraciones de 1 mM, para estabilizar el PH de la disolución. La deposición del Cu se asiste por luz gracias a una lámpara halógena de 100 W.

2.5.2. ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES

La electrodeposición es uno de los métodos más comunes para la obtención de recubrimientos metálicos. Este método permite un mayor control de la cantidad de metal depositada frente a las reacciones de desplazamiento asistidas por luz. La electrodeposición de metales en SiP ha sido motivo de estudio durante los últimos años gracias a la multitud de aplicaciones que pueden encontrarse, como la fabricación de contactos metálicos en su superficie [47-48], la formación de nanohilos metálicos mediante el llenado de los poros [49-50] o la manufacturación de substratos que aumenten las señales Raman de diferentes moléculas asociadas a las zonas metálicas [51-52].

Los procesos de electrodeposición en el SiP se basan en la misma reducción metálica que las reacciones de desplazamiento. Sin embargo, en este caso los electrones pueden ser suministrados tanto por la oxidación de la capa, como por la corriente catódica aplicada. Los sistemas híbridos SiP-Au estudiados a lo largo de la tesis son fabricados siguiendo este procedimiento.

La electrodeposición de Au en el interior de las películas porosas se realiza en celdas electroquímicas análogas a las descritas en la formación del SiP (figura 2.2). Las disoluciones donde se lleva a cabo la electrodeposición son disoluciones acuosas de HAuCl_4 1 mM + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,42 M + Na_2SO_3 0,42 M. La densidad de corriente aplicada fue de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante tiempos diferentes. Las electrodeposiciones se realizan en oscuridad.

Por un lado, gracias al tipo de silicio de sustrato tipo p^+ y a que las electrodeposiciones se llevan a cabo en oscuridad, las reacciones de desplazamiento en el proceso se reducen. Además, el uso de complejos $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ en la disolución con un potencial de reducción mayor que los compuestos clorados AuCl_4^- también favorece la reducción de las reacciones de desplazamiento [53]. Sin embargo, dada la alta superficie específica del SiP utilizado, la reducción del Au en la superficie de las películas por reacciones de desplazamiento es innegable.

Por otro lado, debido al tamaño nanométrico de las paredes de los poros del SiP, la resistividad de la capa será mayor que la del silicio cristalino del sustrato. Por tanto, las zonas menos resistivas de la capa porosa serán el fondo de los poros, convirtiéndose en los lugares preferenciales de la electrodeposición [54]. A pesar de ello, el limitado tamaño de los poros puede ser bloqueado por diferentes reacciones de desplazamiento o electrodeposiciones en la superficie e interior de los poros.

2.5.3. SUCCIÓN CAPILAR

Los sistemas híbridos compuestos por SiP y nanopartículas de plata estudiados (SiP-Ag) se fabricaron mediante la infiltración de coloides de plata (AgNPs) en el interior de las capas porosas por succión capilar. Para ello, disoluciones que contienen los coloides en suspensión son depositadas en la superficie del SiP. Gracias a la acción conjunta de la fuerza de la gravedad y las fuerzas de capilaridad inducida en las paredes de los poros, los agregados son capaces de penetrar en la capa porosa. Mediante este procedimiento, se ha comprobado la infiltración de una gran diversidad de sustancias en el interior de las capas de SiP (ver por ejemplo las referencias [55-57]).

A continuación, se resume brevemente la metodología seguida para la preparación de cada una de las disoluciones de AgNPs, para su posterior infiltración en las estructuras porosas.

Los coloides de plata, AgNPs, fueron preparados mediante el método de Leopold-Lendl [58]. Brevemente, el método consiste en una reducción en disolución acuosa de nitratos de plata (AgNO_3) con clorhidrato de hidroxilamina en medios básicos. El tamaño medio de las AgNPs formadas es de 50 nm.

Los tipos de disoluciones con las que se obtienen los sistemas híbridos fueron las siguientes:

-*Em-Ag/MeOH*: La cual contiene emodina (Em) adsorbida en la superficie de las AgNPs en metanol. Para ello, los AgNPs recién formados son centrifugados y redispersados en metanol. Posteriormente se añade disoluciones de emodina hasta obtener una concentración 0.2 mM.

-*Em-Ag/H₂O*: Contiene emodina adsorbida en la superficie de las AgNPs, siendo el disolvente agua. La preparación de la disolución es similar a *Em-Ag/MeOH*, pero usando agua en vez de metanol como disolvente. La concentración final de emodina sigue siendo la misma, 0.2 mM.

-*Em-BSA/Ag/H₂O*: Contiene la emodina ligada a la proteína albúmina de suero bovino (BSA), absorbidas en la superficie de las AgNPs. Para ello, primero se añade la proteína en estado sólido a la disolución de AgNPs y después se añade la disolución de emodina. La concentración final de emodina es de 0.2 mM.

También se formaron algunas otras disoluciones usadas como referencia, tales como *Em/MeOH*, donde la disolución sólo contienen el fármaco sin AgNPs, usando metanol como disolvente, o *Ag/H₂O* y *Ag/MeOH*, donde las disoluciones sólo contienen nanopartículas de plata, sin ningún tipo de fármaco o proteína.

Para la fabricación de dichos sistemas, se utilizaron películas de SiP de alta porosidad, empleando una densidad de corriente de 80 mA/cm^2 durante 120 segundos, consiguiendo láminas de unas $6 \mu\text{m}$ de espesor y un tamaño medio de poro alrededor de los 60 nm, de mayor tamaño que los coloides de plata. Los procesos de succión capilar de las AgNPs en el interior de las láminas porosas a partir de las diferentes disoluciones

se llevan a cabo en dos tipos de condiciones: atmosféricas y en vacío a temperatura ambiente, como se explica seguidamente.

Para infiltrar los diferentes agregados en las películas porosas bajo condiciones atmosféricas, se depositan 0.3 ml de disolución sobre la capa de SiP y permanecen en agitación a 250 rpm durante 10 minutos. Tras este proceso, las capas porosas se sumergen en el disolvente usado en la disolución para eliminar los restos superficiales.

La infiltración de los agregados en condiciones de vacío a temperatura ambiente, se realiza tras depositar 0.3 ml disolución sobre la superficie del SiP e introducirlo en una cámara de vacío a 10^{-1} Torr durante 10 minutos. Tras ello, se sacan de la cámara de vacío y se sumergen en el disolvente usado en la disolución para eliminar los posibles restos superficiales.

Las disoluciones con las que se formaron los sistemas híbridos fueron preparadas en colaboración con el *Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC*, Madrid y el *Departamento de Física-Química II, Facultad de Farmacia, UCM*, Madrid España.

2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las propiedades de las estructuras estudiadas a lo largo del presente trabajo de Tesis son estudiadas mediante el empleo de diversas técnicas de caracterización. En particular, tanto la morfología de las estructuras fabricadas, como sus propiedades ópticas o eléctricas, son de gran importancia a la hora de implementar dichas estructuras en sus respectivas aplicaciones. A continuación, se resumen los funcionamientos básicos de las técnicas utilizadas.

2.6.1. ESPECTROMETRÍA ÓPTICA

Los espectros UV-visible de las capas de SiP han sido obtenidos en modo de reflectancia entre 400 y 800 nm. Los espectros se han medido utilizando un espectrofotómetro Jasco V-560 de doble haz, con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928 como detector y provisto de una esfera integradora de 60 mm de diámetro, con el

interior recubierto de sulfato de bario para recoger la radiación dispersa. La sensibilidad fotométrica del equipo es del 0.3 %. Las medidas se realizaron con una apertura de rendija de 2 nm.

Las simulaciones de los parámetros ópticos de las capas de SiP a partir de los espectros de reflectancia y de las medidas de los espesores por microscopía electrónica de barrido (SEM), se llevan a cabo con el paquete software [59] desarrollado previamente por nuestro grupo de investigación.

2.6.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

La fotoluminiscencia es el proceso en el cual se produce una emisión de radiación como respuesta a una excitación luminosa previa. Al incidir la luz sobre un sólido, parte de ella es absorbida por su estructura electrónica, excitando electrones a estados más energéticos. Cuando un electrón es desexcitado, emite un fotón cuya frecuencia viene determinada por la diferencia de energía entre los estados inicial y final. En este trabajo de Tesis, se ha utilizado radiación visible para excitar el material y analizar la longitud de onda de la luz emitida por el sistema, es decir, su espectro de fotoluminiscencia. El estudio de la luminiscencia fotoexcitada del SiP se lleva a cabo mediante excitación con luz a 420 nm, para obtener el espectro de emisión en el rango visible. Para la caracterización de la fotoluminiscencia de las muestras de silicio se ha utilizado un espectrofluorímetro modelo Aminco Bowman Series 2, equipado con una lámpara de Xenon, con un rango de longitudes de onda de 220 a 850 nm y con un software de adquisición AB2 versión 3.0.

Para obtener los espectros de fluorescencia se utiliza un microscopio Renishaw inVia Raman (Renishaw Iberica SAU, Barcelona, España) usando un objetivo de magnificación 100x. La resolución espectral es de 2 cm^{-1} . La línea de excitación a 532 nm es suministrada por un laser Nd:YAG. El tiempo de adquisición de los espectros se establece en 7 min. El equipo experimental pertenece al *Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC*, Madrid.

2.6.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica de caracterización óptica que permite obtener información sobre las moléculas que forman el material a analizar. Al incidir la radiación infrarroja sobre el material, parte de la irradiación es absorbida por las moléculas para excitarse a estados vibracionales más energéticos. La energía de este tipo de estados depende directamente de la fuerza de los enlaces en las moléculas y de las masas de cada uno de los átomos. De este modo, en un espectro IR se obtienen diferentes bandas de absorción relacionadas con las frecuencias de excitación de los enlaces químicos presentes en el material analizado.

Debido a las dificultades que presentaba acceder a la región infrarroja lejana ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$) mediante los convencionales monocromadores utilizados en esta técnica, se implementaron los llamados espectrofotómetros de transformada de Fourier (FTIR) [60]. Este tipo de espectrofotómetro está basado en el interferómetro de Michelson. La intensidad resultante en la superposición de haces del interferómetro es medida en función del desfase. El gráfico resultante se denomina interferograma. La transformada de Fourier del interferograma es el espectro ordinario IR. Actualmente, los FTIR han desplazado a los convencionales espectrofotómetros dispersivos.

Durante la realización de este trabajo de tesis, los espectros FTIR se midieron en un analizador BRUKER IFS 66v de rango $7000-550 \text{ cm}^{-1}$. Debido a que la capa de aluminio depositado en el silicio de sustrato para fabricar el SiP bloquea el paso de la radiación infrarroja, los espectros de FTIR se tomaron en reflectancia especular. Para obtener este tipo de espectros se utiliza un accesorio tipo RFS 100S, compuesto por un sistema de espejos que recoge la reflectancia especular a un ángulo de 17° .

2.6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS-X

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la caracterización morfológica de las capas de SiP debido a su alta sensibilidad superficial, que

proporciona imágenes claras e intuitivas tanto de la superficie como de la sección transversal.

El microscopio electrónico de barrido recoge los electrones secundarios generados al incidir un haz colimado y focalizado de electrones de alta energía sobre la muestra y aprovecha la gran sensibilidad a la morfología superficial de los electrones secundarios para generar una imagen. El haz de electrones es generado por un cañón de efecto termoiónico, situado generalmente en la parte superior de una columna de alto vacío. En él, una corriente eléctrica calienta un filamento de tungsteno que emite electrones por efecto termoiónico. A la salida del cañón, el haz es acelerado por un potencial que puede llegar hasta los 50 kV, mientras es colimado y focalizado mediante lentes electromagnéticas. En el ánodo, el haz de electrones es barrido sobre la superficie de la muestra gracias a una serie de bobinas deflectoras. A su vez, un detector recoge los electrones secundarios emitidos por la muestra para crear una imagen superficial de la misma.

El microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM) tiene un principio de funcionamiento similar al SEM, pero se diferencia del anterior en el tipo de fuente de electrones que aumenta considerablemente la resolución de equipo. En este tipo de microscopios, el haz de electrones es generado mediante fuentes de emisión de campo, que consisten en un monocristal de tungsteno en forma de punta muy fina sobre el que se aplica un potencial de algunos kilovoltios. La forma de punta hace que las líneas de campo eléctrico se concentren, llegando a este punto a intensidades de 10^{10} V/m. Los electrones son entonces emitidos por efecto túnel a través de la superficie de la punta del cátodo de tungsteno. Estas fuentes de electrones presentan un área de emisión mucho menor que los tradicionales cañones de tungsteno, dando lugar a un diámetro de haz de análisis mucho menor, aumentando la resolución del sistema. Además, la emisión túnel es más monocromática. De este modo, se reducen las aberraciones cromáticas permitiendo el enfoque en menor área.

La espectroscopía de rayos-X de dispersión de energía (EDX) se basa en la emisión de rayos-X tras la excitación de la muestra con un haz de electrones. Al incidir un electrón de alta energía sobre la muestra, crea un hueco en el nivel interno del átomo sobre el que incide. El estado es ocupado por otro electrón de una capa superior que se desexcita emitiendo un fotón. La distribución de energías de los rayos X emitidos por la

muestra da lugar a un espectro discreto, que corresponde a las transiciones características de cada átomo ionizado. La intensidad de las líneas depende de la cantidad relativa del elemento presente en la muestra y de su número atómico, que determina la sección eficaz de ionización y la probabilidad de emisión de fotones tras la ionización.

Para la realización de esta Tesis doctoral se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido HITACHI modelo S-3000N, acoplado con un analizador por energía dispersiva de rayos X de Oxford Instrument modelo INCAx-sight y un microscopio de emisión de campo Philips modelo XL30 S-FEG, ambos pertenecientes al *Servicio Interdepartamental de Investigación*, de la *Universidad Autónoma de Madrid*.

2.6.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La determinación de las características corriente-voltaje (I - V) a temperatura ambiente de dispositivos basados en SiP permite conocer el tipo de conducción electrónica de los mismos. Para ello se ha utilizado un picoamperímetro/fuente de voltaje continuo, modelo 4140B Hewlett Packard, controlado por ordenador. Este equipo posee una resolución máxima de corriente de 10^{-15} A, con una precisión del 0.5% y de un 0.07% en voltaje. Todas las medidas se llevan a cabo en oscuridad.

2.6.6. FOTOCORRIENTE

Las medidas de fotocorriente se han medido en un intervalo de 400 a 1000 nm. Para ello, se utiliza una lámpara de tungsteno que incide sobre un monocromador Spectr-Pro 150 de Acton Research Corporation con una red de difracción de 1200 líneas/mm controlado por ordenador. Para medir la fotocorriente generada, se utiliza un sistema *lock-in* digital Signal Recovery 7225 dual, a una frecuencia de chopper de 300 Hz. Este sistema permite obtener una mejora notable en la relación señal/ruido de las medidas.

2.6.7. ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

La espectroscopía fotoacústica se basa en la generación de ondas acústicas gracias a la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Parte de la energía absorbida es convertida en calor mediante interacciones con la red. Dada la naturaleza modulada de la luz incidente, el sólido experimenta procesos de calentamiento-enfriamiento. Dichos procesos, crean diferencias de temperatura en la superficie del sólido que espontáneamente produce una expansión térmica de los gases a su alrededor. Esta expansión actúa como un pistón capaz de producir ondas acústicas. Las medidas fotoacústicas fueron realizadas en una celda fotoacústica MTEC modelo 300 con un diámetro de 10 mm y una altura de 3.5 mm en aire. La señal fotoacústica es producida por un laser de 785 nm de longitud de onda cuya intensidad es modulada sinusoidalmente. Las ondas acústicas se recogen con un micrófono acoplado a un amplificador *lock-in*, obteniéndose la intensidad fotoacústica como función de la frecuencia de modulación del láser en un rango de 0.1 a 100 KHz.

2.7. ENSAYOS BIOLÓGICOS

Para la evaluación in vitro de las estructuras de SiP tanto en forma de plataformas selectivas para el cultivo celular, como para la fabricación de partículas para la liberación de fármacos, células mesenquimales humanas (CMH) de la médula ósea de donantes adultos han sido cultivadas y estudiadas en colaboración con los laboratorios del *Departamento de Biología Molecular de la Universidad Autónoma de Madrid*.

2.7.1. CULTIVO CELULAR

Para realizar los ensayos celulares sobre las plataformas de SiP, se utilizan de 2 a 4 ml de muestras de CMH de donantes sanos suministradas por el Hospital Universitario La Princesa (Madrid, España) por ensayo [62, 63]. Las células se recopilan por centrifugación en un 70% de Percoll y son sembradas a 200.000 unidades/cm² en DMEM-LG (Dulbecco's modified eagle's medium-low glucose) y un 10% de suero fetal bovino (SFB). El medio se reemplaza dos veces por semana hasta su uso.

Para el desarrollo de un eficiente cultivo celular, las superficies de SiP tienen que ser totalmente biocompatibles. Para ello se precisa de un exhaustivo proceso de limpieza en TES del cultivo celular. Con este objetivo se exponen a luz UV durante 10 min y seguidamente son lavadas con un tampón de fosfato salino (PBS). Tras ello, se colocan en un plato de cultivo (24-multiwell plate, Falcon, Franklin Lakes, NJ) y se siembran con 15,000 células. Transcurrido el tiempo de cultivo, las células adheridas son lavadas en PBS y fijadas en disoluciones de formaldehído en PBS al 3,7% durante 20 minutos a temperatura ambiente. Para poder observar los cultivos en un microscopio de fluorescencia, tras la fijación de las células se deshidratan con etanol absoluto y se montan en el medio Mowiol-dabco (Calbiochem). El microscopio de fluorescencia utilizado para caracterizar los cultivos celulares es un OLYMPUS modelo IX81, con una lámpara de excitación UV de 350nm y una cámara CCD acoplada. A partir de estos cultivos, las células mesenquimales se utilizan para evaluar la citotoxicidad de las plataformas y la conducta de las células en las superficies estructuradas.

2.8.REFERENCIAS

- [1] R. Smith and S. Collins, "Porous silicon formation mechanisms," *Journal of Applied Physic*, vol. 71, no. 8, p. R1, 1992.
- [2] É. Vázquez, E. Szilágyi, P. Petrik, Z. Horváth, T. Lohner, M. Fried and G. Jalsovsky, "Porous silicon formation by stain etching," *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 295-302, 2001.
- [3] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov and M. Kamenova, "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching," *Thin Solid Films*, vol. 297, no. 1-2, pp. 9-12, 1997.
- [4] U. Gösele and V. Lehmann, "Porous silicon formation: A quantum wire effect," *Applied Physic Letter*, vol. 58, no. 8, pp. 856-858, 1990.
- [5] R. Smith and C. S.D., "Porous silicon formation mechanisms," *Journal of Applied Physic*, vol. 71, no. 8, pp. 1-22, 1992.
- [6] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002.
- [7] P. Allongue, V. Kieling and H. Gerischer, "Etching mechanism and atomic structure of H-Si (111) surfaces prepared in NH₄F," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 10, pp. 1353-1360, 1995.

-
- [8] A. Venkateswara Rao, J. Ozanam and J. Chazalviel, "In-situ infrared study of the silicon surface in HF electrolyte," *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, vol. 54, no. 55, pp. 1215-1218, 1990.
- [9] H. Gerischer, "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 11, pp. 1677-1699, 1990.
- [10] V. Y. Timoshenko, T. Dittrich, V. Lysenko, M. Lisachenko and F. Koch, "Free charge carriers in mesoporous silicon," *Physical Review B*, vol. 64, no. 085314, 2001.
- [11] A. Cullis and C. L.T., "Visible light emission due to quantum size effect in highly porous silicon," *Nature*, vol. 353, pp. 335-338, 1991.
- [12] C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo, "Theoretical aspect of the luminescence of porous silicon," *Physical Review B*, vol. 48, no. 15, pp. 11024-11036, 1993.
- [13] V. Torres Costa, *Dispositivos interferenciales basados en Silicio nanoestructurado para aplicaciones optoelectrónicas*, Madrid: Tesis doctoral, UAM, 2006.
- [14] A. J. Uhler, "Electrolytic shaping of Germanium and Silicon," *The Bell System technical journal*, vol. 35, pp. 333-347, 1956.
- [15] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics," *Surface Science Report*, vol. 38, no. 1-3, pp. 1-126, 2000.
- [16] M. Berger, C. Dieker, M. Thönissen, L. Vescan, H. Lüth, H. Munder, W. Theib, M. Wernke and P. Grosse, "Porosity superlattices: a new class of Si heterostructures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 27, pp. 1333-1336, 1994.
- [17] M. Berger, M. Thönisse, R. Arens-Fischer, I. Munder, I. Luth, M. Arntzen and W. Theib, "Investigation and design of optical properties of porosity superlattice," *Thin Solid Films*, vol. 255, pp. 313-316, 1995.
- [18] A. Loni, L. Canham, M. Berger, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, H. Arrand and T. Benson, "Porous silicon multilayer optical waveguides," *Thin Solid Films*, vol. 276, pp. 143-146, 1996.
- [19] L. Pavesi and V. Mulloni, "All porous silicon microcavities: growth and physics," *Journal of Luminiscence*, vol. 80, pp. 43-52, 1999.
- [20] J. E. Lugo, H. Lopez, S.Chan and P. Fauchet, "Porous silicon multilayer structure: A photonic band gap analysis," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 8, pp. 4966-4972, 2002.
- [21] M. Makarova, J. Vuckovic, H. Sanda and Y. Nishi, "Two-dimensional porous silicon photonic crystal light emitters," *Conference on Laser and Electro-optics (Optical society of America)*, 2006.
- [22] A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele and K. Busch, "Silicon-Based Photonic Crystals," *Advance Materials*, vol. 13, no. 6, pp. 377-388, 2001.
- [23] C. Mazzoleni and L. Pavesi, "Application to optical component of dielectric porous silicon multilayers," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 20, pp. 2983-2985, 1995.

- [24] T. Bell, P. Gennissen, D. DeMunter and M. Kuhl, "Porous silicon as a sacrificial material," *Journal Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, pp. 361-369, 1996.
- [25] E. Punzón-Quijorna, V. Torres-Costa, M. Manso-Silván, R. Martín-Palma and A. Climent-Font, "MeV Si ion beam implantation as an effective patterning tool for the localized formation of porous silicon," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 282, pp. 25-28, 2012.
- [26] E. Punzón-Quijorna, V. Sánchez-Vaquero, A. Muñoz-Noval, M. Perez-Roldán, R. Martín-Palma, F. Rossi, A. Climent-Font, M. Manso-Silvan, J. García-Ruiz and V. Torres-Costa, "Nanostructured porous silicon micropatterns as a tool for substrate-conditioned cell research," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, pp. 396-402, 2012.
- [27] E. Teo, M. Breese, A. Bettiol, D. Mangaiyarkarasi, F. Champeaux, F. Watt and D. Blackwood, "Multicolor Photoluminescence from porous silicon using focused high energy helium ions," *Advanced materials*, vol. 18, no. 1, pp. 51-55, 2006.
- [28] E. Teo, M. Bresse, E. Tavnier, A. Bettiol, F. Watt, M. Liu and J. Blackwood, "Three-dimensional microfabrication in bulk silicon using high-energy protons," *Applied Physics Letter*, vol. 84, no. 16, pp. 3202-3204, 2004.
- [29] Y. Zhiya, M. Bresse, G. Recio-Sánchez, S. Azimi, J. Song, H. Liang, A. Banas, V. Torres-Costa and R. Martín-Palma, "Silicon-based photonic crystals fabricated using proton beam writing combined with electrochemical etching method," *Nanoscale Research Letter*, vol. 7, no. 1, p. 416, 2012.
- [30] R. Knizikevicius and V. Kopustinskas, "Anisotropic etching of silicon in SF₆ plasma," *Vacuum*, vol. 77, pp. 1-4, 2004.
- [31] J.-H. Klein-Wiele and P. Simon, "Fabrication of periodic nanostructures by phase-controlled multiple-beam interference," *Applied Physics Letter*, vol. 83, no. 23, pp. 4707-4709, 2003.
- [32] J. Huster, J. Müller, H. Renner and E. Brinkmeyer, "Scanning Phase-Mask DUV Inscription of Short-Period Large-Area Photoresist Grating," *Journal Lightwave Technology*, vol. 29, no. 17, pp. 2621-2628, 2011.
- [33] J. Oskam, J. Long, A. Natarajan and P. Searson, "Electrochemical deposition of metal onto silicon," *Journal Physics D: Applied Physics*, vol. 31, pp. 1927-1949, 1998.
- [34] Y. Ogata, K. Kobayashi and M. Motoyama, "Electrochemical metal deposition on silicon," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 10, pp. 163-172, 2006.
- [35] E. Budevski, G. Staikov and W. Lorenz, *Electrochemical phase formation and growth*, Weinheim: VHC, 1996.
- [36] H. Huang, H. Deligianni and L. Romankiw, "Electrodeposition of gold on silicon nucleation and growth phenomena," *Journal Electrochemical Society*, vol. 153, pp. 332-336, 2006.
- [37] L. Magagnin, R. Madoubian and C. Carraro, "Adhesion evaluation of immersion plating copper films on silicon by microindentation," *Thin Solid Films*, vol. 434, no. 1-2, pp. 100-105, 2003.

- [38] K. Peng and J. Zhu, "Morphological selection of electorless metal deposits on silicon in aqueous fluoride solution," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 16, pp. 2563-2568, 2004.
- [39] C. Scheck, Y. Liu, P. Evans, R. Schad, A. Bowers, G. J. Zangari and T. Issacs-Smith, "Photoinduced electrochemical deposition of Cu on p-type Si substrates," *Physical Review B*, vol. 69, p. 035334, 2004.
- [40] S. Koynov, M. Brandt and M. Stutzmann, "MEtal-induced seeding of macropore arrays in silicon," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 633-636, 2006.
- [41] H. Masuda and K. Fukuda, "Ordered metal nanoholes arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina," *Science*, vol. 268, pp. 1446-1468, 1995.
- [42] K. Fukami, Y. Tanaka, M. Chourou, T. Sakka and Y. Ogata, "Filling of mesoporous silicon with copper by electrodeposition from an aqueous solution," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 2197-2202, 2009.
- [43] K. Fukami, M. Chourou, T. Sakka and Y. Ogata, "Numerical simulation of copper filling within mesoporous silicon by electrodeposition," *Physica Status Solid A*, vol. 208, no. 6, pp. 1407-1411, 2011.
- [44] D. Hamm, T. Sakka and Y. Ogata, "Immersion plating of copper onto porous silicon with different thickness," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 4949-4955, 2004.
- [45] A. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, United State of America: Wiley, 2001.
- [46] J. Sasano, P. Schmuki, T. Sakka and Y. Ogata, "Laser-asisted maskless Cu patterinig on porous silicon," *Soli-State Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 98-101, 2004.
- [47] M. Jeske, J. Schultze, M. Thönissen and H. Münder, "Electrodeposition of metals into porous silicon," *Thin Solid ÇFilms*, vol. 255, no. 1-2, pp. 63-66, 1995.
- [48] F. Ronkel, J. Schultze and R. Arens-Fischer, "Electrical contact to porous silicon by electrodeposition," *Thin Solid Films*, vol. 276, no. 1-2, pp. 40-43, 1996.
- [49] S. Aravamudhan, K. Luongo, P. Poddar, H. Srikanth and S. Bhansali, "Porous silicon templates for electrodeposition of nanostructures," *Applied Physic A*, vol. 87, pp. 773-780, 2007.
- [50] K. Fukami, K. Kobayashi, T. Matsumoto, Y. Kawamura, T. Sakka and Y. Ogata, "Electrodeposition of noble metals into ordered macroporous in p-type silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, no. 6, pp. D443-D448, 2008.
- [51] K. Fukami, M. Chourou, R. Miyagawa, A. Muñoz-Noval, T. Sakka, M. Manso-Silván, R. Martín-Palma and Y. Ogata, "Gold nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy, prepared by electrodeposition in porosu silicon," *Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 791-800, 2011.
- [52] A. Muñoz-Noval, K. Fukami, R. Martín-Palma, T. Sakka, M. Manso-Silván and Y. Ogata, "Surface plasmon resonance study of Au nanorod structures templated in mesoporous silicon," *Plasmonics*, pp. 1-4, 2012.

- [53] M. Gamero and C. Alonso, "Deposition of nanostructured gold on n-doped silicon substrate by different electrochemical methods," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 175-190, 2010.
- [54] M. Chourou, K. Fukami, T. Sakka and Y. Ogata, "Gold electrodeposition into porous silicon: comparison between mesoporous and macroporous silicon," *Physica Status Solidi*, vol. 8, no. 6, pp. 1783-1786, 2011.
- [55] L. De Stefano, L. Moretti, A. Lamberti, O. Longo, M. Rocchia, A. Rossi, P. Arcari and I. Rendina, "Optical sensor for vapors, liquids and biological molecules based on porous silicon technology," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 3, no. 1, pp. 49-54, 2004.
- [56] G. Recio-Sánchez, V. Torres-Costa, M. Manso, D. Gallach and R. Martín-Palma, "Towards the development of electrical biosensors based on porous silicon," *Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 755-763, 2010.
- [57] S. Mor, V. Torres-Costa, R. Martín-Palma and I. Abdulhaim, "Planar polar liquid alignment in nanostructured porous silicon one-dimensional photonic crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 113106, 2010.
- [58] B. L. N. Leopold, "A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 24, pp. 5723-5727, 2003.
- [59] V. Torres-Costa, R. Martín-Palma and J. Martínez-Duart, "Optical constants of porous silicon films and multilayers determined by genetic algorithms," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 8, pp. 4197-4203, 2004.
- [60] R. Willey, "Fourier Transform infrared spectrophotometer for transmittance and diffuse reflectance measurement," *Applied Spectroscopy*, vol. 30, no. 6, pp. 593-601, 1976.
- [61] C. Raman and K. Krishnan, "A new type of secondary radiation," *Nature*, vol. 121, p. 619, 1922.
- [62] D. Haynesworth, S. Bruder, N. Jaiswal and A. Caplan, "Human and animal mesenchymal progenitor cells from bone marrow: identification of serum for optimal selection and proliferation," *In Vitro Cellular & Development Biology-Animal*, vol. 32, no. 10, pp. 602-611, 1996.
- [63] M. Manso, S. Oqueta, J. Pérez-Riguero, J. García and J. Martínez-Duart, "Testing biomaterials by the *in-situ* evaluation of cell response," *Biomolecular Engineering*, vol. 19, no. 2-6, pp. 239-242, 2002.

Capítulo 3

CRISTALES FOTÓNICOS

3.1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de este capítulo se estudia las propiedades ópticas de diversas estructuras ordenadas compuestas por silicio poroso nanoestructurado (SiP) para su utilización como cristales fotónicos. En primer lugar, se presentan las principales propiedades ópticas de estructuras dieléctricas ordenadas, así como la determinación de sus bandas fotónicas. Adicionalmente, se muestran los resultados obtenidos para la fabricación de cristales fotónicos unidimensionales basados en estructuras multicapa.

Seguidamente, se estudia el diseño y la fabricación de cristales fotónicos en dos y tres dimensiones, basados en SiP. Estas estructuras se obtienen mediante dos procesos diferentes de fabricación: bombardeo iónico a través de una máscara metálica y formación selectiva de SiP mediante la irradiación controlada de silicio con haces de protones.

Por un lado, se estudian las propiedades ópticas de estructuras en forma de cuadrícula. Dichas estructuras forman cristales fotónicos en dos dimensiones (2D), si el material dieléctrico es una capa homogénea de SiP, o tres dimensiones (3D), si están diseñadas sobre estructuras multicapa. Adicionalmente, se muestran los resultados obtenidos en la fabricación de dichas estructuras mediante el bombardeo iónico a través de máscaras metálicas, y su correspondiente caracterización óptica.

Por otro lado, al irradiar de forma controlada el silicio de partida y realizar un ataque electroquímico, se produce la formación selectiva de SiP. A través de este método de fabricación se estudia tanto el diseño como la fabricación de dos tipos de estructuras: redes cuadradas de pilares de silicio y estructuras autosoportadas basadas en redes cuadradas de orificios cilíndricos de aire.

3.2. CRISTALES FOTÓNICOS

Un cristal fotónico puede definirse como una estructura cuya constante dieléctrica varía periódicamente en una o varias direcciones espaciales [1-3]. En la figura 3.1, se muestran tres tipos de cristales fotónicos en una, dos y tres dimensiones (1D, 2D y 3D),

dependiendo de las direcciones espaciales en las que el cambio de constante dieléctrica dentro del material sea periódico [4].

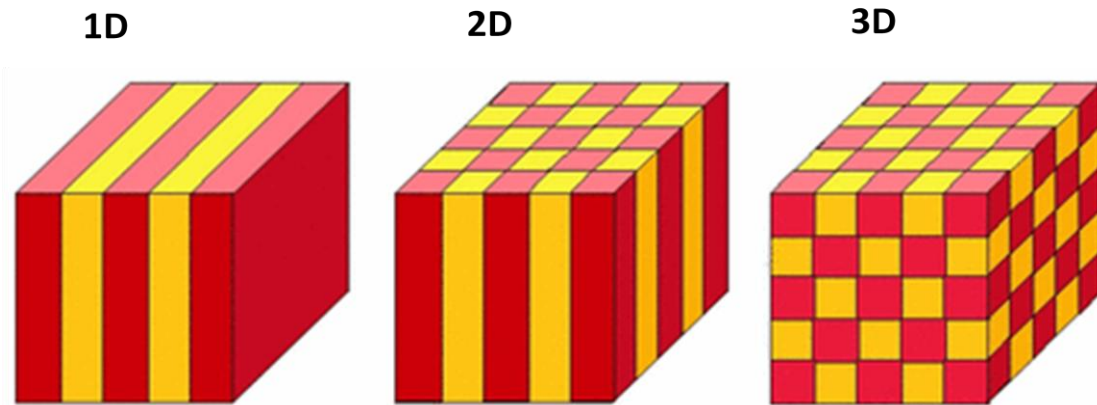


Figura 3.1. Representación esquemática de cristales fotónicos en 1D, 2D y 3D. Las zonas de diferente color corresponden a zonas de diferente constante dieléctrica [4].

En general, la relación de dispersión de la luz en un medio dieléctrico, vincula la frecuencia y el vector de propagación de la luz dentro de un material a través de su constante dieléctrica. La distribución periódica de la constante dieléctrica dentro de un cristal fotónico puede provocar la apertura de bandas de frecuencias, las cuales inhiben la propagación de la luz en su interior. Dichas bandas, consisten en rangos de frecuencia prohibidos para la propagación de fotones dentro del cristal fotónico, de forma análoga a las bandas de energía en los semiconductores que afectan a los portadores de carga [5-6]. Esta analogía sugiere que la propagación de las ondas electromagnéticas en el interior de dichas estructuras pueda venir descrita en términos de su estructura de bandas fotónica [7]. Los rangos de frecuencias prohibidas se denominarán *gaps* fotónicos.

Si el *gap* se extiende sobre toda la primera zona de Brillouin del cristal fotónico se denomina *gap completo*, mientras que si el *gap* sólo se extiende para determinadas direcciones cristalográficas se nombra *gap parcial* o *pseudogap*. Desde el punto de vista tecnológico, cristales fotónicos con *gaps* completos ofrecen una mayor versatilidad. En dichos cristales, las ondas electromagnéticas con frecuencias dentro del *gap* no se propagaran en su interior, sin importar el vector de propagación de las ondas electromagnéticas. A pesar de ello, la fabricación de cristales fotónicos con *gaps*

parciales, sobre todo para su operación en el rango visible, se simplifica ampliamente, y exhiben también importantes aplicaciones como se verá a continuación.

Uno de los rasgos más importantes del electromagnetismo en medios dieléctricos, viene dado por la no existencia de una escala fundamental que defina las dimensiones del sistema. Es decir, se trata de una teoría escalable. Por tanto, una misma estructura periódica tendrá las mismas propiedades ópticas, independientemente del rango de frecuencias en el que trabaje. Así, una estructura con periodicidad en el rango de los milímetros, operará en un intervalo de frecuencias de las microondas. Si la variación está en dimensiones de micras, trabajará en el infrarrojo, etc. Por ello, todas las unidades del sistema se expresan en unidades normalizadas al parámetro de red, a , que define la periodicidad de la constante dieléctrica.

3.3. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS FOTÓNICAS

El cálculo teórico de la propagación de las ondas electromagnéticas dentro de los cristales fotónicos ha sido estudiado ampliamente en los últimos años, y se pueden encontrar un gran número de trabajos al respecto (ver por ejemplo las referencias [4, 8-11]). En general, partiendo de las ecuaciones de Maxwell que gobiernan el electromagnetismo macroscópico y, por tanto, la propagación de las ondas electromagnéticas, el problema se reduce a calcular los modos que resuelven la ecuación fundamental para los cristales fotónicos, junto con las restricciones de transversalidad [4]:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= 0; \quad \nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}); \\ \nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})] &= 0; \quad \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} (\nabla^2 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}); \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde $\varepsilon(\mathbf{r})$ es la constante dieléctrica, que en general será una función periódica $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r} + \mathbf{a})$, siendo a el parámetro de red. c es la velocidad de la luz en el vacío, y $\mathbf{E}(\mathbf{r})$

y $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ son la parte espacial de los campos eléctricos y magnéticos respectivamente, siendo la dependencia temporal del tipo $e^{-i\omega t}$, donde ω es la frecuencia.

Por tanto, para obtener la relación de dispersión de los modos electromagnéticos, el problema se reduce a resolver la ecuación fundamental para una estructura dieléctrica periódica dada $\varepsilon(\mathbf{r})$. Las soluciones del problema son una secuencia discreta de autofrecuencias $\omega_n(\vec{k})$, donde cada secuencia forma una continua “*banda fotónica*” (o relación de dispersión) en función del vector de onda \vec{k} . Estas bandas proporcionan un dibujo completo de todos los posibles estados electromagnéticos del sistema.

A la hora de estudiar las propiedades ópticas de los sistemas complejos, surge la necesidad del desarrollo de nuevas herramientas matemáticas y computacionales que faciliten los cálculos. Durante los últimos años, se han desarrollado diferentes paquetes de software para el cálculo de las propiedades ópticas de los cristales fotónicos, basados fundamentalmente en tres aproximaciones. La primera de ellas es el método de “*diferencias finitas en el dominio de frecuencias*” [12-14], el cual, expande los campos electromagnéticos como estados de frecuencias definidas en algún truncamiento de bases completas, y después resuelve el problema lineal resultante. La segunda aproximación es el método de “*diferencias finitas en el dominio temporal*” [15-17]. Este método resuelve directamente las ecuaciones de Maxwell en el tiempo sobre un espacio discretizado. El tercer método se denomina “*matriz de transferencia*” [18-20], y se basa en el cálculo de la matriz de transferencia relativa a las amplitudes de los campos en un punto al final de la celda unidad, para una frecuencia fija. A partir de ellas, calcula todos los puntos hasta el otro final.

Para el cálculo de las estructuras fotónicas estudiadas en esta Tesis, se ha usado el software libre MIT-Photonic-Bands (MPB) [21-22]. Este software está basado en el método de diferencias finitas en el dominio de frecuencias. El programa computa los modos de propagación mediante la minimización del cociente conjugado preconditionado de Rayleigh, en una base de ondas planas. En el apéndice A, se detallan las aproximaciones utilizadas por dicho software.

3.4. CRISTALES FOTÓNICOS UNIDIMENSIONALES: APILAMIENTOS MULTICAPA

En primer lugar, se estudian diversas estructuras multicapa que alternan capas de SiP con distintas porosidades. Dichas estructuras suponen cristales fotónicos unidimensionales, debido a la distribución periódica de la constante dieléctrica en una dimensión. Una de las principales ventajas de usar el SiP como material dieléctrico para la fabricación de cristales fotónicos, radica en la relativa facilidad de variar su constante dieléctrica a partir de la porosidad de las capas.

Se fabrican estructuras multicapas compuestas por 10 películas de SiP de $1\ \mu\text{m}$ de espesor, alternando capas de alta porosidad (bajo índice de refracción) y baja porosidad (alto índice de refracción), variando periódicamente la densidad de corriente aplicada en el ataque electroquímico del silicio de $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ durante 15 segundos, a $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ durante 80 segundos (ver sección 2.3 para detalles experimentales). En la figura 3.2, se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal de la multicapa fabricada.

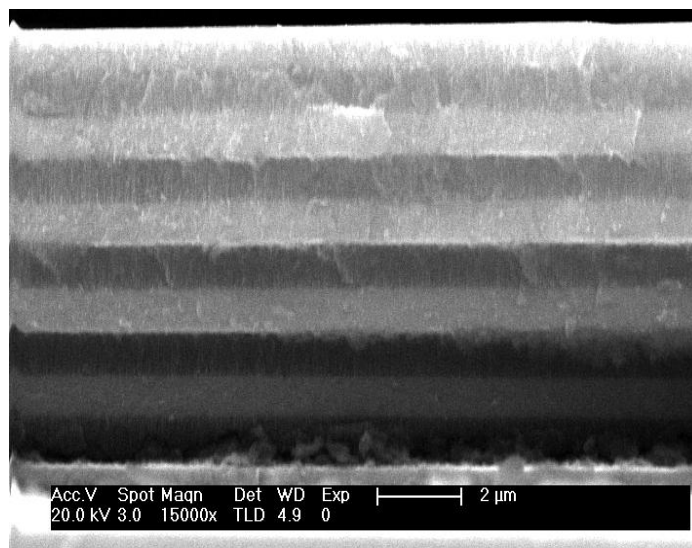


Figura 3.2. Imagen de la sección transversal de la multicapa formada alternando la densidad de corriente en el ataque electroquímico del silicio de $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ durante 15 segundos, a $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ durante 80 segundos.

Se calcula la porosidad de cada una de las capas mediante gravimetría [23]. Si se define la porosidad, P , como la cantidad de aire que se encuentra en la capa, ésta puede ser estimada como:

$$P (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100; \quad (3.2)$$

donde m_1 es la masa del silicio antes del proceso de anodización, m_2 es la masa con la capa de SiP y m_3 la masa tras eliminar la capa de SiP (generalmente utilizando disoluciones alcalinas). Utilizando la relación 3.2, se obtiene una porosidad media de $78 \pm 8 \%$ para la capa formada a 100 mA/cm^2 y de $47 \pm 6 \%$ para la formada a 10 mA/cm^2 . Para el cálculo de las porosidades, se usaron cinco capas fabricadas con tiempos de ataque diferentes.

Para obtener el valor de la constante dieléctrica de las capas porosas en función de la porosidad, nos basamos en el modelo de Bruggeman [24]. Dicha aproximación ha sido testada para el caso del SiP en numerosas publicaciones (véase como ejemplo [25-27]), según la cual la porosidad, P , y las constantes dieléctricas tanto del silicio, ϵ_{Si} , como de la capa de SiP, ϵ_{SiP} , vienen relacionadas mediante:

$$(1 - P) \frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_{SiP}}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_{SiP}} + P \frac{1 - \epsilon_{SiP}}{1 + 2\epsilon_{SiP}} = 0; \quad (3.3)$$

A partir de los valores de la porosidad obtenidos por gravimetría, y tomando la constante dieléctrica del silicio de partida como $\epsilon_{Si} = 11.56$ [28], obtenemos unos valores para las constante dieléctricas de 1.95 y 4.69 para las capas formadas a 100 mA/cm^2 y 10 mA/cm^2 , respectivamente. Estos valores han sido contrastados con los obtenidos en trabajos anteriores realizados en nuestro grupo de investigación [29-31].

En la parte izquierda de la figura 3.3, se muestran las bandas fotónicas simuladas para la estructura multicapa. Las bandas obtenidas se comparan con el espectro de reflectancia medido a 20° con respecto a la normal. Se puede observar que el gap formado entre la primera y la segunda banda coincide con el máximo de reflectancia obtenido experimentalmente. Sin embargo, el segundo gap formado entre la segunda y la tercera banda, no coincide exactamente con el máximo de reflectancia experimental, aunque están bastante próximos. El desplazamiento del gap se atribuye principalmente a

que el espectro de reflectancia está tomado a 20° sobre la normal, desplazándose a mayores frecuencias [32]. Además, como se puede deducir de la relación 3.3, un pequeño cambio en la porosidad varía notablemente la constante dieléctrica de las capas de SiP. A su vez, las medidas gravimétricas no dan un valor muy exacto de la porosidad, ya que se obtienen errores superiores al 5%. Por tanto, este resultado podría englobarse dentro del error experimental.

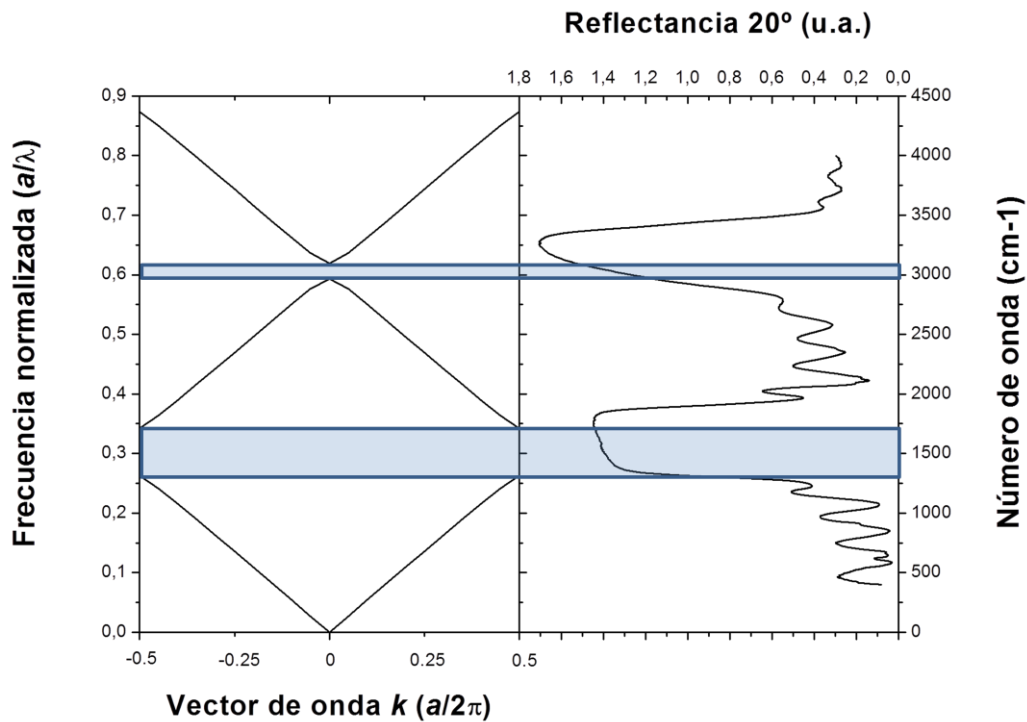


Figura 3.3. A la izquierda, la estructura de bandas simulada para una multicapa que alterna capas de $0.5a$ de espesor, siendo a el parámetro de red, y 1.95 y 4.69 las constantes dieléctricas de cada capa. A la derecha, el espectro de reflectancia experimental obtenido para la multicapa de la figura 3.2 bajo un ángulo de 20° .

3.5. CRISTALES FOTÓNICOS FABRICADOS MEDIANTE BOMBARDEO IÓNICO

Mediante el bombardeo con iones de Ar^+ de 1 keV de energía a través de una máscara metálica, se pueden fabricar estructuras periódicas en películas de SiP en dos (2D) y tres dimensiones (3D) (ver capítulo 2 sección 2.4.1 para detalles experimentales). A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el diseño de

estructuras periódicas mediante el estudio de sus propiedades ópticas. Las estructuras estudiadas se basan en redes cuadrículas, cuya fabricación puede realizarse con este proceso. Posteriormente, se fabrican y caracterizan algunas de las estructuras diseñadas.

3.5.1. DISEÑO DE CRISTALES FOTÓNICOS EN DOS DIMENSIONES

Para fabricar estructuras fotónicas mediante este novedoso método, se requiere de una máscara metálica para realizar el bombardeo iónico a través de ella. Se estudia la posibilidad de utilizar máscaras con una estructura de cuadrícula, dejando aberturas cuadradas de aire. Dichas máscaras permitirían que el bombardeo iónico sólo afectara a las zonas de aire. De este modo, se replicaría la estructura de cuadrícula en la matriz dieléctrica. En el inserto de la figura 3.4, se esquematiza la estructura diseñada.

Se estudian las propiedades ópticas de los dispositivos bidimensionales mediante el cálculo de su estructura de bandas fotónicas. En la figura 3.4, se muestra la estructura de bandas tomando como material dieléctrico una capa de SiP con una porosidad del 40% ($\epsilon = 5.75$). La celda unidad utilizada para la computación de la estructura de bandas fotónicas fue una cuadrícula de paredes dieléctricas de anchura $0.4a$, siendo a el parámetro de red.

Los cristales fotónicos 2D son homogéneos en la tercera dimensión, z . Por tanto, cualquier modo que se propague estrictamente en el plano x - y , será invariante frente a reflexiones en dicho plano. De este modo, se pueden clasificar las bandas en dos polarizaciones diferentes: TE , donde el campo magnético y el campo eléctrico son perpendicular y paralelo al plano x - y , respectivamente; y TM , donde el campo eléctrico es perpendicular al plano x - y y el campo magnético, paralelo.

Como se puede apreciar en la figura 3.4, las bandas fotónicas poseen un gap completo para las ondas con polarización TE entre 0.35 y 0.375 de frecuencia normalizada, determinada como $f_n = \frac{a}{\lambda}$; siendo a el parámetro de red y λ la longitud de onda.

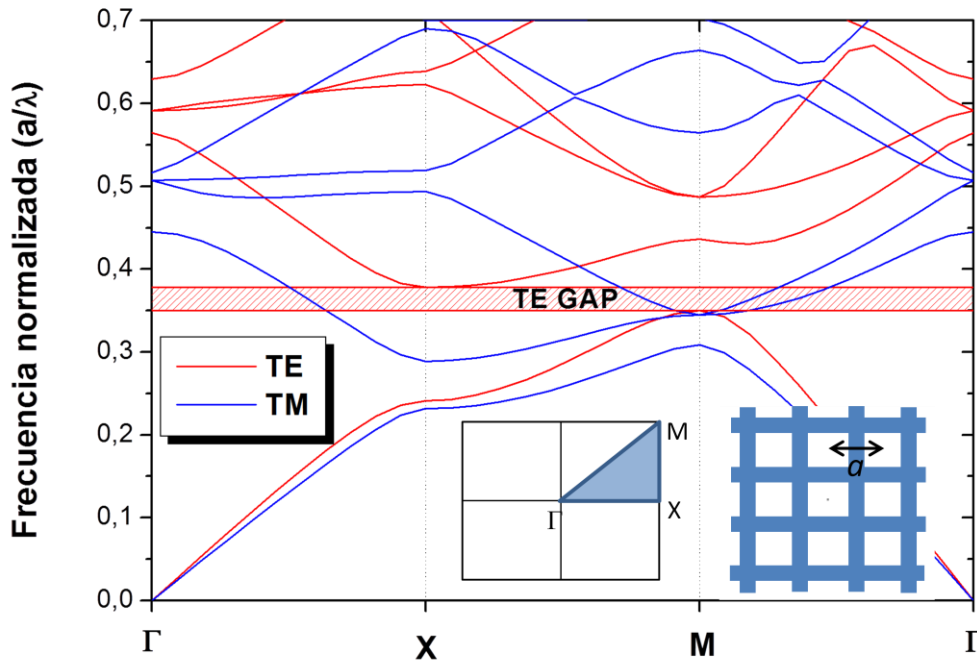


Figura 3.4. Estructura de bandas fotónicas para la red cuadrada de paredes dieléctricas de anchura $0.4a$, siendo el material dieléctrico una capa de SiP de 40% de porosidad ($\epsilon=5.75$). Las bandas están representadas a lo largo de las líneas de alta simetría de la primera zona de Brillouin. En el interior de la figura se encuentra la representación de la primera zona de Brillouin en 2D y de la estructura utilizada para el cálculo.

Existen diversas maneras de modificar el tamaño y frecuencia de operación del gap completo para la polarización TE, incluyendo la variación de la anchura de las paredes dieléctricas de SiP y su porosidad. Se estudia la dependencia del gap completo en función de la anchura de las paredes dieléctricas. En la figura 3.5, se muestra el mapa del gap completo TE en función de la anchura de las paredes dieléctricas, dadas éstas en unidades del parámetro de red, a , y siendo el material dieléctrico silicio cristalino ($\epsilon = 11.56$ [28]). Como se puede observar, el gap TE completo comienza a generarse cuando la anchura de las paredes es menor a la mitad del parámetro de red. Es decir, cuando la proporción de material dieléctrico es menor a la de aire. A medida que se disminuye la anchura de las paredes, incrementa el tamaño del gap, al igual que aumenta su frecuencia media de operación. La relación que optimiza el tamaño del gap se obtiene para anchuras de las paredes iguales a $0.2a$. A partir de dicha relación, el tamaño del gap empieza a disminuir, mientras que la frecuencia media de operación sigue aumentando. Cuando la anchura de las paredes es menor a $0.05a$, el gap desaparece.

Además, a medida que se disminuye la anchura de las paredes, aparecen nuevos gaps para polarización TM. Así, cuando la anchura es inferior a $0.2a$, empieza a abrirse un gap completo para la polarización TM de tamaño reducido, entre la primera y la segunda banda. Además, se abre otro gap entre la tercera y la cuarta banda. Sin embargo, los gap completos para la polarización TM sólo aparecen para rangos de la anchura de las paredes comprendidos entre $0.15a$ y $0.05a$.

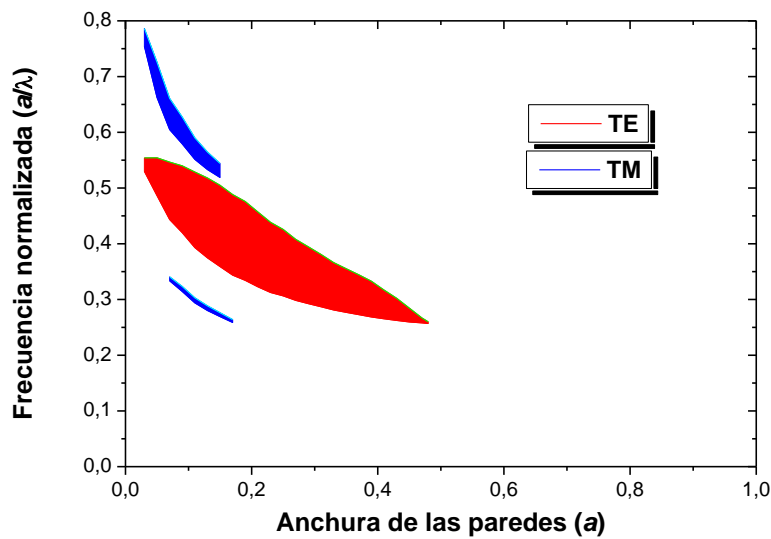


Figura 3.5. Mapa de los gaps completos para la red cuadrada de agujeros cuadrados de aire, en matrices de Si ($\epsilon = 11.56$) en función de la anchura de las paredes dieléctricas. En rojo vienen representados los gap para la polarización TE. En azul, los gap para polarización TM.

La anchura de las paredes de silicio y, por tanto, el diseño de la estructura, viene limitado por el tipo de máscara utilizada durante el proceso de fabricación. Gracias a la baja absorción óptica del SiP en el rango infrarrojo, se fabricaron cristales fotónicos con periodicidades de micras, con el objetivo de operar en la zona termal infrarroja. Para ello, se usaron máscaras metálicas comerciales (2000 Gilder TEM Cu) con un parámetro de red $a = 12.5 \mu\text{m}$. Para este tipo de máscaras, la anchura de las paredes tiene un valor de $0.4a$. Por tanto, para estructuras fotónicas de silicio con este patrón, se obtendría un gap completo para la polarización TE entre 0.258 y 0.321 de frecuencia normalizada. Sin embargo, utilizando el SiP como material dieléctrico, se puede determinar la porosidad de la capa (y en sí, su constante dieléctrica) cambiando los parámetros experimentales durante el ataque electroquímico. De esta manera, se obtiene

un nuevo grado de libertad a la hora de determinar el rango de frecuencias en el que operan los gaps de la estructura.

Siguiendo la relación 3.3, se realiza un estudio de la anchura y frecuencia del gap completo para la polarización TE, en función de la porosidad de la capa de SiP. En la figura 3.6, se observa el mapa del gap completo en función de la porosidad, donde se puede comprobar la gran influencia que tiene la porosidad sobre el gap fotónico.

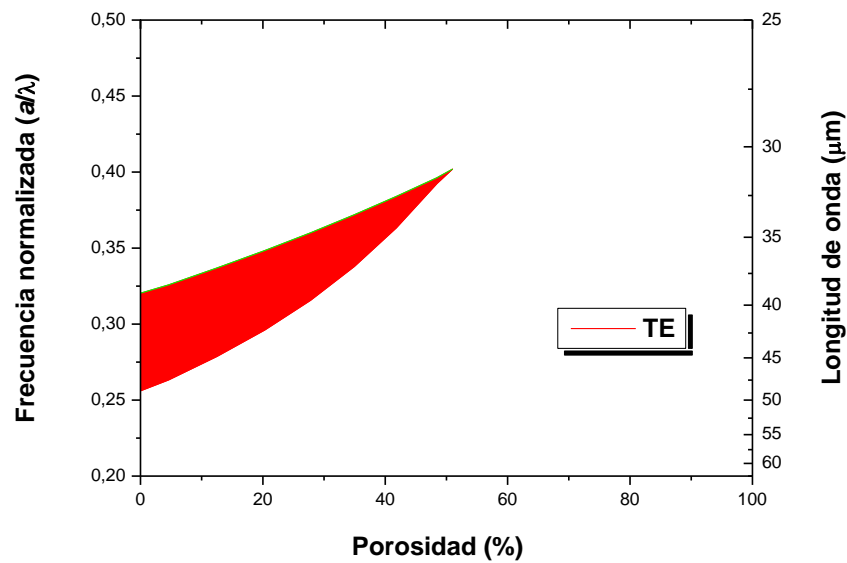


Figura 3.6. Mapa del gap completo para la polarización TE en función de la porosidad de la capa de SiP. En el eje vertical de la parte derecha, viene representada la longitud de onda de operación tomando el parámetro de red $a = 12.5 \mu m$.

Para porosidades superiores al 50%, no existen rangos de frecuencias prohibidas en la estructura. Esto se debe a la diferencia de constante dieléctrica entre la matriz porosa y el aire, que no es lo suficientemente grande como para prohibir la propagación de ondas electromagnéticas. Sin embargo, para porosidades inferiores a 50%, a medida que disminuye la porosidad de la capa, se incrementa el tamaño del gap. Este comportamiento es esperado, debido a que una disminución de la porosidad aumenta la diferencia de constantes dieléctricas entre los materiales utilizados (aire y SiP), aumentando el tamaño del gap, pero disminuyendo su frecuencia central.

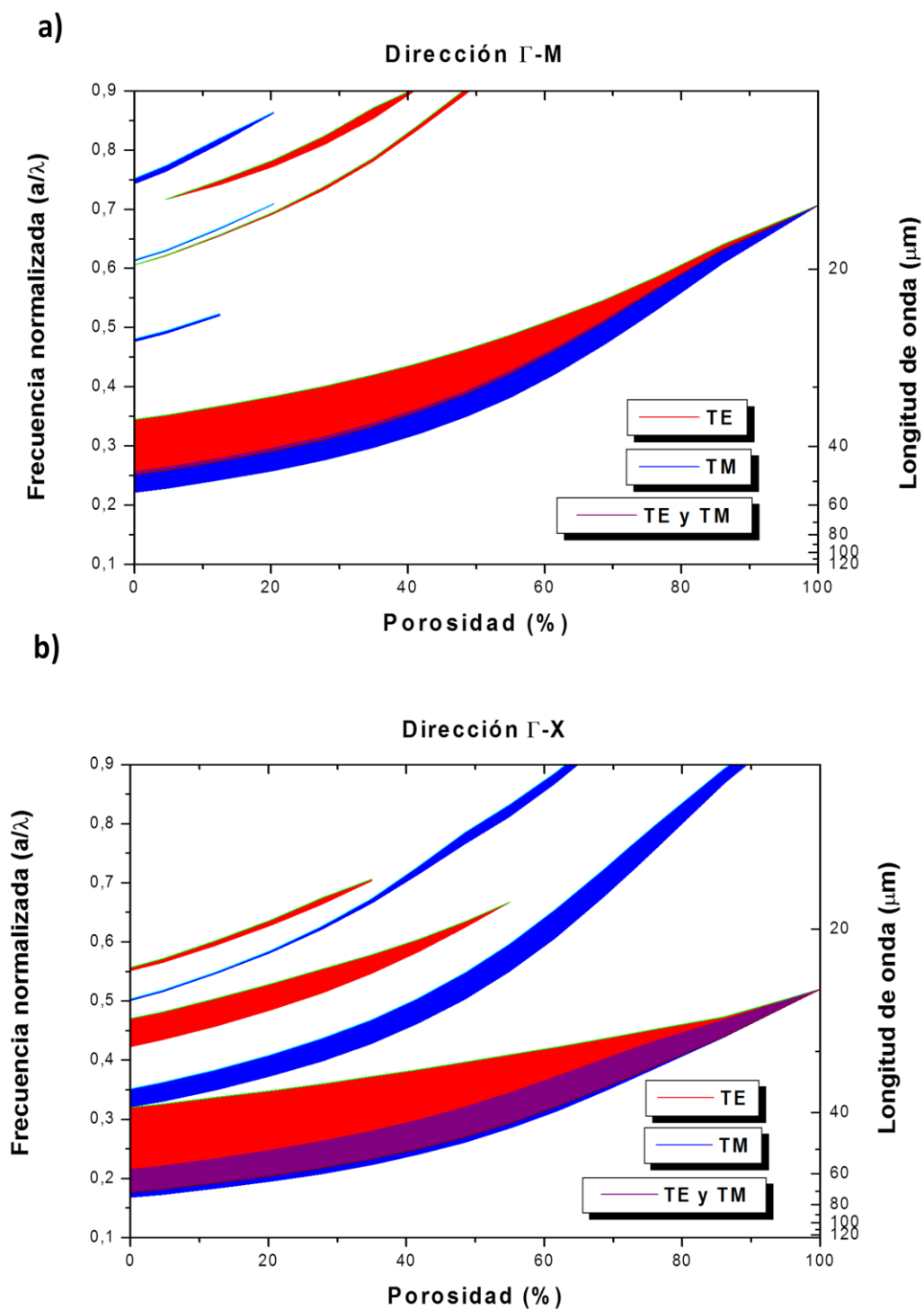


Figura 3.7. Mapas de los gaps parciales en función de la porosidad de la capa de SiP en las direcciones Γ -M (a) y Γ -X (b).

En el eje vertical derecho de la figura 3.6, viene representada la longitud de onda para un parámetro de red de $a = 12.5 \mu\text{m}$. Se puede comprobar que variando la porosidad de la capa de SiP, puede ajustarse la frecuencia de operación del gap fotónico en la zona térmica infrarroja, en el rango comprendido entre 30 y 50 μm .

Por otro lado, en la estructura de bandas fotónicas observada en la figura 3.4, no sólo existe un gap completo para la polarización TE. También se observan diferentes gaps parciales para distintas direcciones de alta simetría en el sistema. En la dirección Γ -X, se observan diversos gaps para ambos tipos de polarización, e incluso, un gap total en ambas polarizaciones. Del mismo modo ocurre en la dirección Γ -M.

En las figuras 3.7, se muestran los mapas de los gaps fotónicos para las direcciones Γ -M (a) y Γ -X (b), respectivamente. Al igual que en la figura 3.6, en el eje y de la parte derecha viene representada la longitud de onda, tomando como parámetro de red $a = 12.5 \mu\text{m}$. Se puede observar que existen gaps parciales en ambas polarizaciones para prácticamente cualquier porosidad, tanto para la dirección Γ -M como para la Γ -X. De este modo, ajustando los parámetros experimentales que determinan la porosidad de la capa de SiP, se pueden ajustar el tamaño y la frecuencia de los gaps parciales en función de la aplicación práctica requerida.

3.5.2. DISEÑO DE CRISTALES FÓTONICOS EN TRES DIMENSIONES

Utilizando el mismo proceso de fabricación, se pueden obtener cristales fotónicos en tres dimensiones (3D). Para ello, el bombardeo iónico se realiza sobre una multicapa formada por láminas de SiP que alternan su porosidad. Este tipo de estructuras son capaces de alterar la propagación de las ondas electromagnéticas en la tercera dimensión, como se discutió en el apartado 3.4 (para detalles experimentales véase sección 2.4.1).

Se realiza un estudio de las propiedades ópticas de estas estructuras tridimensionales mediante el cálculo de sus bandas fotónicas. En la figura 3.8, se muestran las bandas fotónicas para una multicapa que alterna capas de 40 y 80 % de porosidad ($\epsilon = 5.75$; y $\epsilon = 1.89$), teniendo cada capa un espesor de $0.5a$, siendo a el parámetro de red. La anchura de las paredes dieléctricas continúa siendo $0.4a$. En el

inserto inferior izquierdo de la figura 3.8, viene representada la estructura final computada, junto con la representación de la primera zona de Brillouin en 3D, situada en la parte inferior derecha.

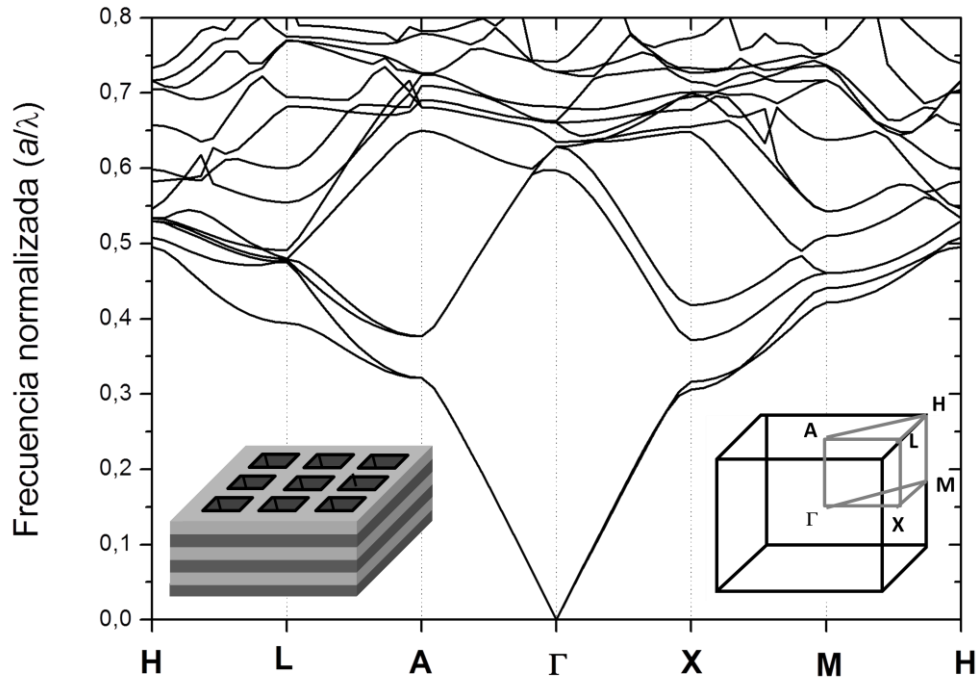


Figura 3.8. Estructura de bandas en 3D computadas para una red cuadrada de agujeros cuadrados de aire en matrices formadas por una multicapa de SiP con dos tipos de porosidades 40% ($\epsilon = 5.75$) y 80% ($\epsilon = 1.89$), siendo la altura de cada una igual a $0.5a$. En el inserto izquierdo de la figura, vienen representada la estructura calculada y en el derecho, la primera zona de Brillouin en 3D.

Como se puede observar, no existe ningún gap completo para este tipo de estructuras 3D. Sin embargo, sí existen varios gaps parciales en las direcciones de alta simetría. Por una parte, cabe destacar que los gap parciales en las direcciones de alta simetría Γ -X y Γ -M (no aparece en la figura 3.8) que se abrían en la estructura en dos dimensiones, siguen existiendo en la estructura en 3D. La frecuencia y tamaño de estos gaps depende de la porosidad de cada una de las capas.

Por otra parte, los cálculos indican que se abren gaps parciales en las nuevas direcciones de alta simetría Γ -A y Γ -L (no aparece en la figura 3.8). El tamaño y la frecuencia de operación de estos nuevos gaps parciales pueden modificarse en función

de la porosidad de las capas utilizadas, de igual modo que influenciaban a los gaps en las estructuras en 2D. Sin embargo, existe un nuevo grado de libertad para modificar estos gaps: cambiar el espesor de cada una de las capas. El espesor de cada lámina se modifica variando el tiempo de anodización en cada uno de los ciclos. A mayor tiempo, mayor espesor de capa.

En la figura 3.9, se muestra el mapa del gap parcial para la dirección de alta simetría Γ -A en función del espesor de cada una de las capas. El espesor de las capas viene dado en unidades del parámetro de red a . En este caso, la multicapa está formada por láminas de 40 y 80 % de porosidad. Se puede observar que a medida que se aumenta el espesor de la capa de menor porosidad, se disminuye la frecuencia central del gap. Para maximizar el tamaño del gap, se deberían construir multicapas donde el espesor de cada una de las láminas fuese el mismo. En el eje vertical derecho de la figura 3.9, viene representado el valor de la longitud de onda tomando como parámetro de red $a = 12.5 \mu\text{m}$.

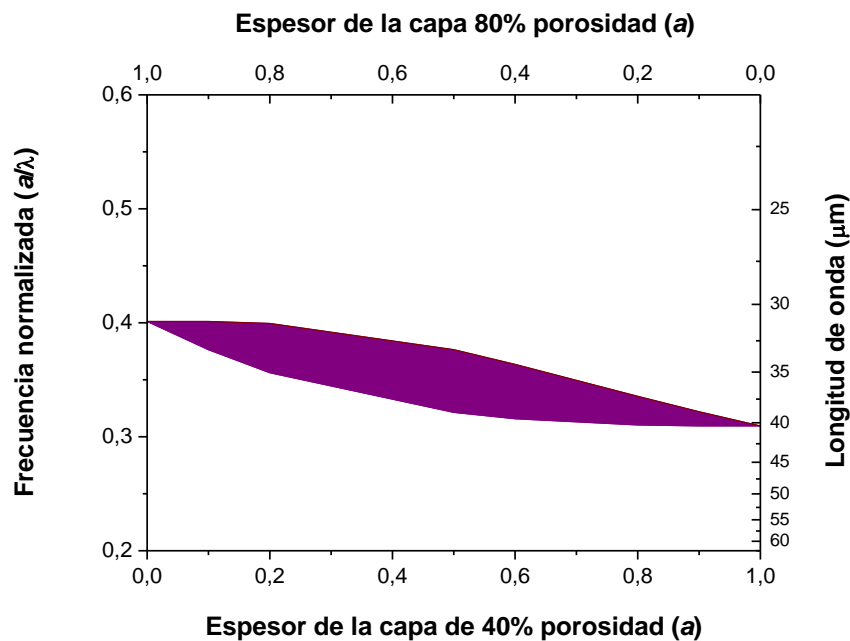


Figura 3.9. Mapa del gap parcial en la dirección de alta simetría Γ -A para la estructura 3D formada por una multicapa que alterna capas de 40% y 80% de porosidad, en función del espesor de cada una de las capas. En el eje derecho, se muestra la longitud de onda correspondiente a un parámetro de red de $12.5 \mu\text{m}$.

3.5.3. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Tomando como referencia los resultados teóricos anteriores, se fabrican cristales fotónicos 3D para operar en el rango infrarrojo térmico. Para ello, se forman multicapas de SiP alternando películas de alta y baja porosidad de una micra de espesor, siguiendo con los parámetros del apartado 3.4: 100 mA/cm^2 durante 15 segundos y 10 mA/cm^2 durante 80 segundos. Se realizaron un total de 10 ciclos, obteniéndose una matriz con un espesor total de $20 \mu\text{m}$. Se coloca la máscara metálica sobre la capa y se realiza el bombardeo iónico. En la figura 3.10, se muestra una imagen de la estructura típica formada tras retirar la máscara metálica después de 5 minutos de bombardeo con iones Ar^+ de 1 keV de energía. Se puede observar la red cuadrada de agujeros de aire envueltos por la multicapa de SiP que alterna películas de diferente porosidad. Los orificios cuadrados de aire tienen unas dimensiones aproximadas a $7.5 \times 7.5 \mu\text{m}^2$, mientras que las paredes dieléctricas de SiP tiene una anchura de $5 \mu\text{m}$, obteniéndose los parámetros establecidos por la máscara metálica.

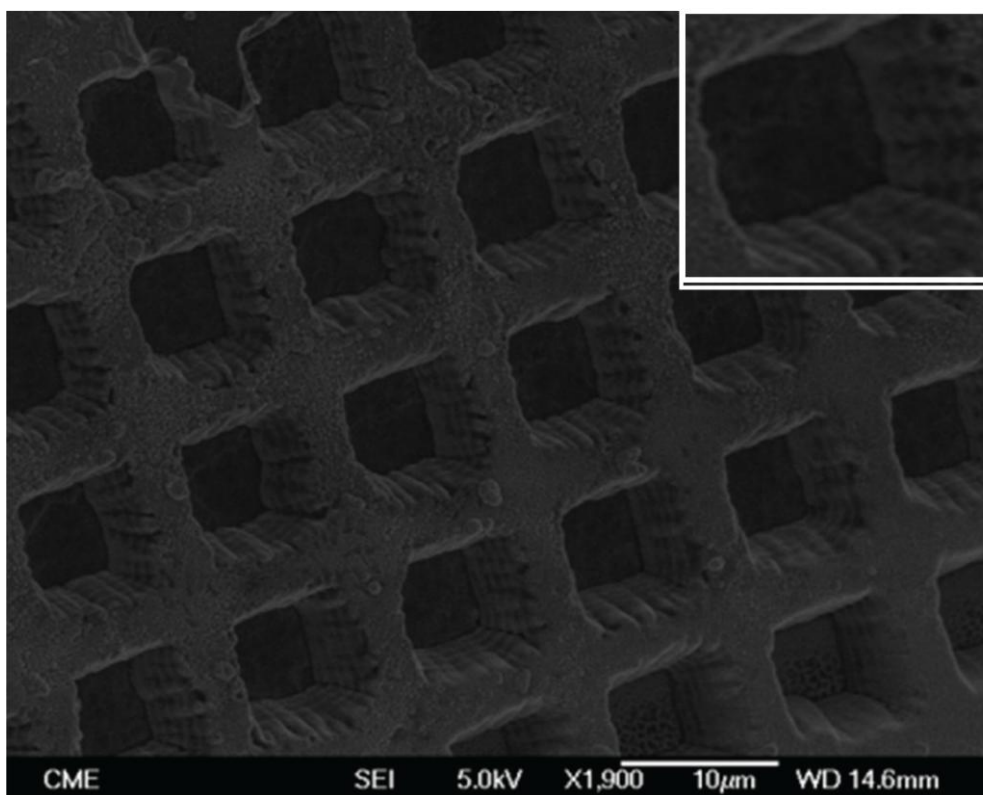


Figura 3.10. Imagen de microscopía electrónica de barrido del cristal fotónico formado tras el bombardeo iónico.

Se puede comprobar que el ataque iónico es altamente direccional, obteniéndose paredes dieléctricas verticales. Tras 5 minutos de ataque, se llegan a apreciar hasta 6 ciclos en profundidad. Por tanto, se obtendría una profundidad aproximada a $12\ \mu\text{m}$. Además, tras el bombardeo iónico, la máscara metálica queda prácticamente intacta. Este hecho indica que un aumento notable en el tiempo de bombardeo incrementaría la profundidad de las columnas de aire, sin destruir la máscara metálica.

Para caracterizar las propiedades ópticas de estas estructuras fotónicas y poder compararlas con los resultados teóricos, la principal medida experimental es la espectroscopía óptica, ya sea mediante medidas de reflexión o de transmisión. Sólo se pudo analizar el gap parcial en la dirección Γ -A, debido a que la periodicidad de las capas en el eje z es tan sólo de $2\ \mu\text{m}$. En la parte izquierda de la figura 3.11, viene representado el gap fotónico entre las dos primeras bandas en la dirección de alta simetría Γ -A. A la derecha, se compara el espectro de reflectancia obtenido al incidir con un ángulo de 20° sobre la normal. Se puede observar que el máximo de reflectancia obtenido casa tanto en frecuencia como en tamaño con el gap esperado.

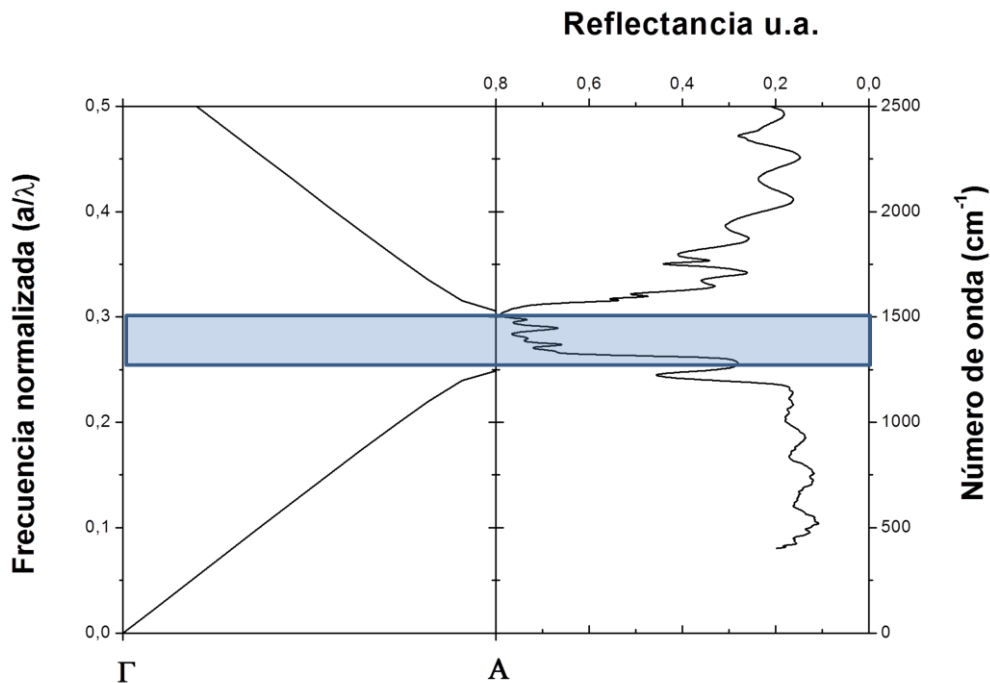


Figura 3.11. A la izquierda, las bandas fotónicas computadas en la dirección Γ -A para la estructura mostrada en la figura 3.10. A la derecha, el espectro de reflectancia experimental obtenido a 20° frente a la normal. El bloque sombreado casa el gap fotónico computado con el máximo de reflectancia obtenido.

En comparación con el gap fotónico observado para la multicapa de SiP (figura 3.3), en esta ocasión el gap aparece a menores frecuencias, efecto atribuido a las columnas de aire. Además, el máximo en la señal de reflectancia no está tan definido como en la multicapa. Este hecho puede atribuirse a diversos factores tales como las dispersiones producidas en las zonas atacadas por el bombardeo iónico, la rugosidad superficial, etc.

3.6. CRISTALES FOTÓNICOS BASADOS EN PROCESOS DE FORMACIÓN SELECTIVA

Dada la dificultad para reducir las dimensiones de las estructuras obtenidas por bombardeo iónico, debido a limitaciones en los tipos de máscaras utilizadas, se estudian métodos alternativos de fabricación de estructuras periódicas basadas en SiP. El objetivo primordial es producir cristales fotónicos que operen en los rangos visible e infrarrojo cercano.

Dentro de este estudio, se forman estructuras periódicas de silicio basadas en la formación selectiva del SiP. El método de fabricación se basa en la irradiación de una oblea de silicio con un haz de protones de alta energía, combinado con el subsiguiente ataque electroquímico en disoluciones de HF [33]. Cuando el haz de protones de alta energía incide sobre la superficie del silicio cristalino, daña la estructura de la red, creando regiones de alta concentración de defectos [34]. La distribución de defectos en el interior del silicio cristalino depende de la energía de los protones y de fluencia del haz [35]. Las regiones irradiadas, con alta concentración de defectos, inhiben la formación de SiP al realizar el ataque electroquímico sobre el silicio cristalino. Mientras, en las zonas con baja concentración de defectos o sin irradiar se permite la formación de la capa porosa. Las irradiaciones con protones para la fabricación de las estructuras ordenadas se llevaron a cabo en el *Center for Ion Beam Applications, Department of Physic, National University of Singapur, Singapur*. El sistema experimental del haz de protones permite su focalización en tamaños inferiores a 100 nm, en ambas direcciones espaciales perpendiculares al haz. Además, la energía y fluencia de los protones son fácilmente ajustables.

Se estudian diferentes estructuras que se puedan fabricar fácilmente implementando este método. Por un lado, se diseñan cristales fotónicos bidimensionales de columnas cilíndricas de silicio, que forman una red cuadrada. Por otro lado, se estudian estructuras autoportadas o cuasi tridimensionales, basadas en redes cuadradas de orificios cilíndricos de aire en matrices de silicio con una altura finita.

3.6.1. CRISTALES FOTÓNICOS BIDIMENSIONALES

Se estudian estructuras basadas en redes cuadradas bidimensionales de columnas cilíndricas de silicio cristalino, creadas mediante la formación selectiva del SiP (ver detalles experimentales en el capítulo 2 apartado 2.4.2). Este tipo de estructuras pueden considerarse cristales fotónicos bidimensionales gracias a su alta relación de aspecto.

a) Diseño

En la figura 3.12, se presenta la estructura fotónica de bandas en 2D para una red cuadrada de pilares cilíndricos de silicio ($\epsilon = 11.56$), con un radio de $r = 0.25a$. En el interior de la figura, se observa la representación esquemática de la primera zona de Brillouin junto con la estructura propuesta. En dicha figura, se pueden apreciar varios gaps completos para la polarización TM, al igual que diversos gaps parciales a lo largo de las direcciones de alta simetría para ambas polarizaciones. En particular, existe un gap completo para la polarización TM entre la primera y la segunda banda, y otro entre la tercera y la cuarta.

Con el objetivo de producir cristales fotónicos con un rango de frecuencias prohibidas determinada, se realiza un estudio de la anchura y frecuencias de los gaps en función del radio de las columnas de silicio. En la figura 3.13, se muestra el mapa de los gaps completos para la polarización TM que aparecen en función del radio de los pilares de silicio, r , dados estos en unidades del parámetro de red a . Como se puede observar, para radios inferiores a $0.08a$, no existe ningún gap completo para esta estructura. A medida que se aumenta el radio de los pilares, se empieza a abrir el gap completo para la polarización TM entre las dos primeras bandas fotónicas. Además, cuando el radio es superior a $0.15a$, comienzan a aparecer nuevos gaps completos para mayores rangos de

frecuencia normalizada. Para radios superiores a $0.45a$, no existen rangos de frecuencias prohibidas.

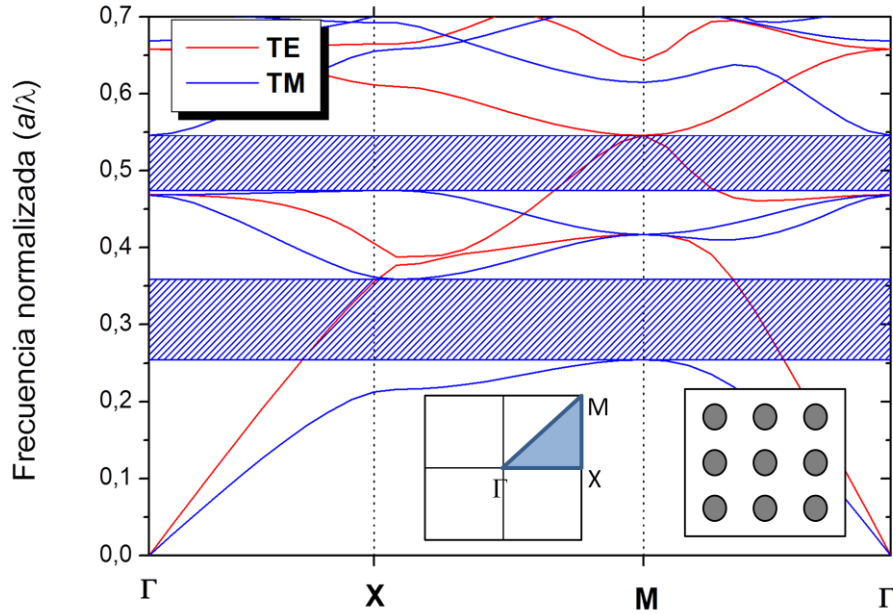


Figura 3.12. Estructura de bandas fotónicas bidimensional para una red cuadrada de pilares de Si ($\epsilon = 11.56$) con un radio de $r = 0.25a$. Las bandas están representadas a lo largo de la primera zona de Brillouin. En el interior de la figura se muestra la representación de la primera zona de Brillouin y el esquema de la estructura fotónica.

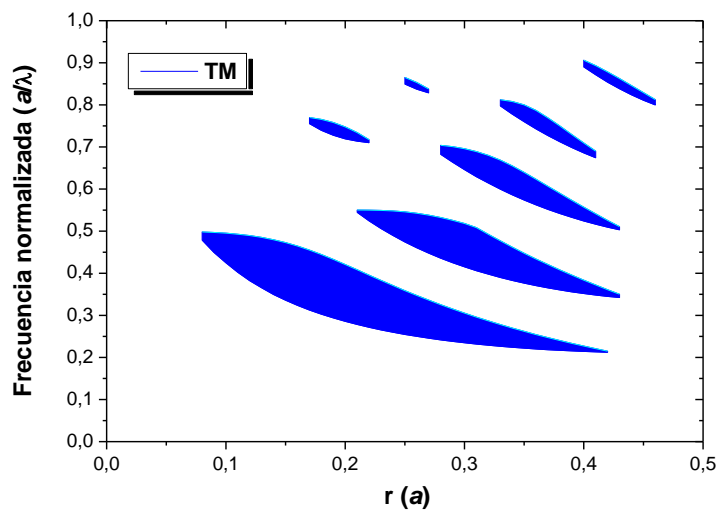


Figura 3.13. Mapa de los gaps completos para la polarización TM de una red cuadrada 2D formada por columnas cilíndricas de silicio ($\epsilon = 11.56$), en función del radio de las columnas r , dados estos en unidades del parámetro de red a .

b) Fabricación y caracterización

Siguiendo los resultados teóricos anteriores, se fabrica una estructura bidimensional de columnas cilíndricas de silicio, con una relación $r = 0.25a$, siendo r el radio de los pilares. Su estructura de bandas se corresponde a la calculada en la figura 3.12. Siguiendo los parámetros establecidos para este tipo de estructuras [36], se fabricaron redes cuadradas de pilares de Si de radio $0.625 \mu\text{m}$, y un parámetro de red de $2.5 \mu\text{m}$. En la figura 3.14, se muestra una imagen SEM de la estructura diseñada.

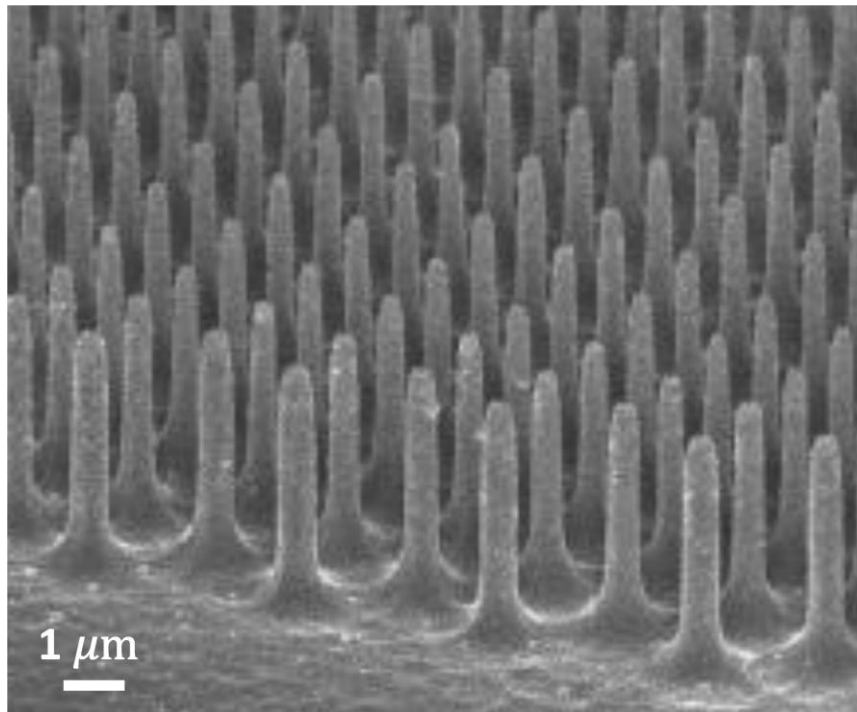


Figura 3.14. Imagen SEM de la estructura fotónica bidimensional de pilares de Si, creada a partir de la formación selectiva de SiP.

Como se puede observar en la figura 3.14, el parámetro de red de los pilares es próximo a $2.5 \mu\text{m}$, pero el radio de los pilares es algo menor a $0.625 \mu\text{m}$, alrededor de $0.5 \mu\text{m}$. Además, la relación de aspecto de radio de los pilares es alta, siendo su relación altura/radio superior a 10, suficiente para suponer una estructura bidimensional. La estructura de bandas fotónicas de este cristal bidimensional, sería la representada en la figura 3.15, tomando $r = 0.2a$. En el eje vertical derecho, se muestra la frecuencia en número de onda (cm^{-1}), tomando como parámetro de red $a = 2.5 \mu\text{m}$.

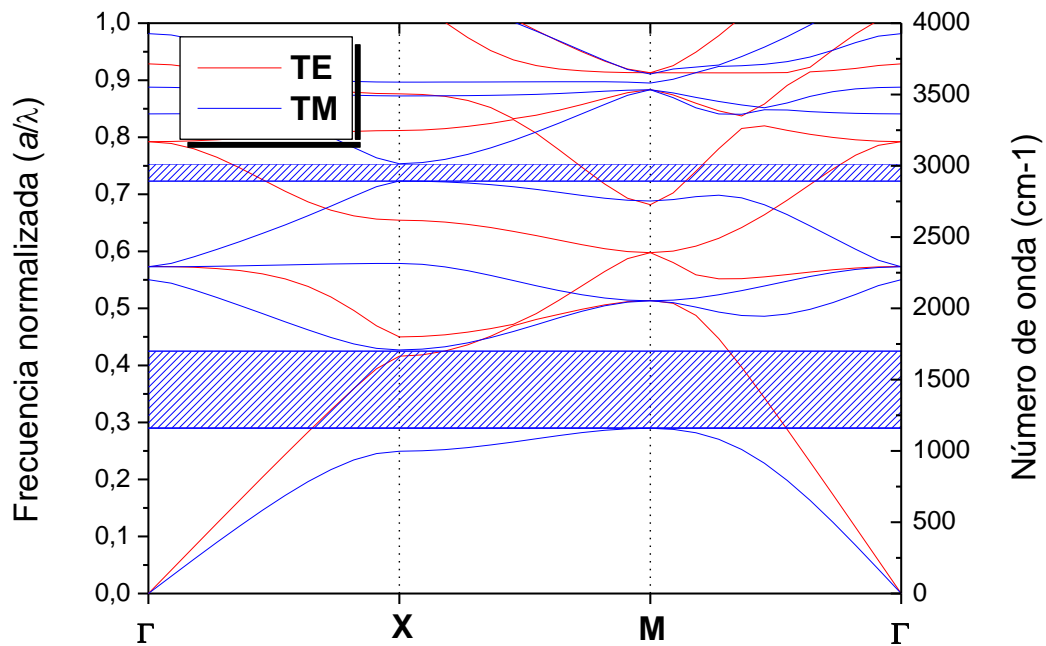


Figura 3.15. Estructura de bandas fotónicas calculada para una red cuadrada de pilares de Si de radio $r = 0.2a$, como la mostrada en la figura 3.14. En el eje derecho se muestra el número de onda en cm^{-1} tomando como parámetro de red $2.5a$.

Se puede observar que el primer gap completo se sitúa entre 1250 y 1750 cm^{-1} , mientras que el segundo gap se abre alrededor de $2850\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, ambos dentro de la zona infrarroja.

Para poder caracterizar los gaps fotónicos se necesita acoplar las ondas electromagnéticas en el plano donde la estructura es periódica. Para ello, se necesita calcular la reflectancia o la transmitancia en el plano x - y , tal y como muestra la figura 3.16 a) y b). Debido al sistema experimental utilizado, para acoplar las ondas electromagnéticas en el plano de periodicidad de la estructura, y obtener información sobre las bandas prohibidas del sistema 2D, se realizan medidas de *pseudo-transmitancia*. En este caso, la pseudo-transmitancia se define como la reflectancia especular a un ángulo cercano a 90° frente a la normal de la superficie de la muestra. En nuestro caso, el ángulo más cercano a 90° que permite el sistema experimental utilizado es de 80° , tal y como se indica en la figura 3.16 c). El término pseudo-transmitancia se utiliza en este contexto debido a que en el intervalo donde se encuentra un gap fotónico, se obtiene un mínimo para este tipo de medidas.

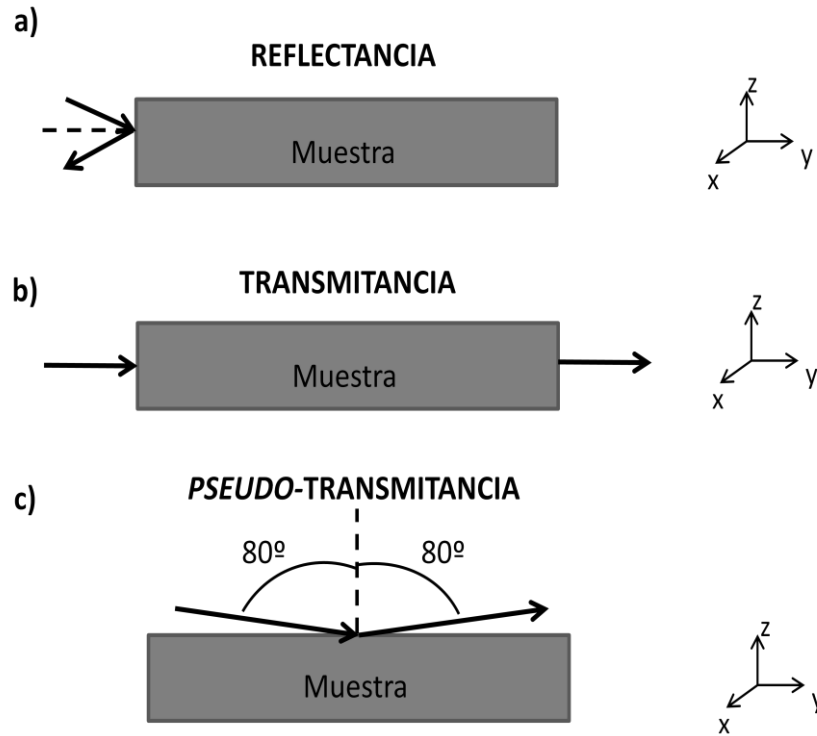


Figura 3.16. Esquema de las medidas experimentales para la caracterización óptica de cristales fotónicos bidimensionales en el plano x-y. **a)** Reflectancia especular, **b)** transmitancia, y **c)** pseudo-transmitancia.

En la figura 3.17, se muestra el espectro de pseudo-transmitancia para el cristal fotónico bidimensional formado frente a su estructura fotónica de bandas calculada (mostrada en la figura 3.15). Como se puede apreciar, donde existe un gap fotónico para la polarización TM, se observa un mínimo de pseudo-transmitancia, debido a que las ondas en ese intervalo de frecuencias no pueden propagarse en el plano de la estructura.

En el gap fotónico entre la cuarta y la quinta banda, se observa un mínimo de pseudo-transmitancia entre $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, que se ajusta con el rango de frecuencias estimado teóricamente. Por otro lado, en el primer gap fotónico, entre la primera y la segunda banda, existe un mínimo de pseudo-transmitancia, entre $1250\text{ y }1750\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, dentro de este mínimo en el rango de frecuencias, comprendido entre $1500\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$, se encuentra un pequeño máximo de pseudo-transmitancia. Este máximo puede ser entendido como una contribución de estados permitidos dentro del gap, debido fundamentalmente a defectos en la red o efectos de superficie [4, 37].

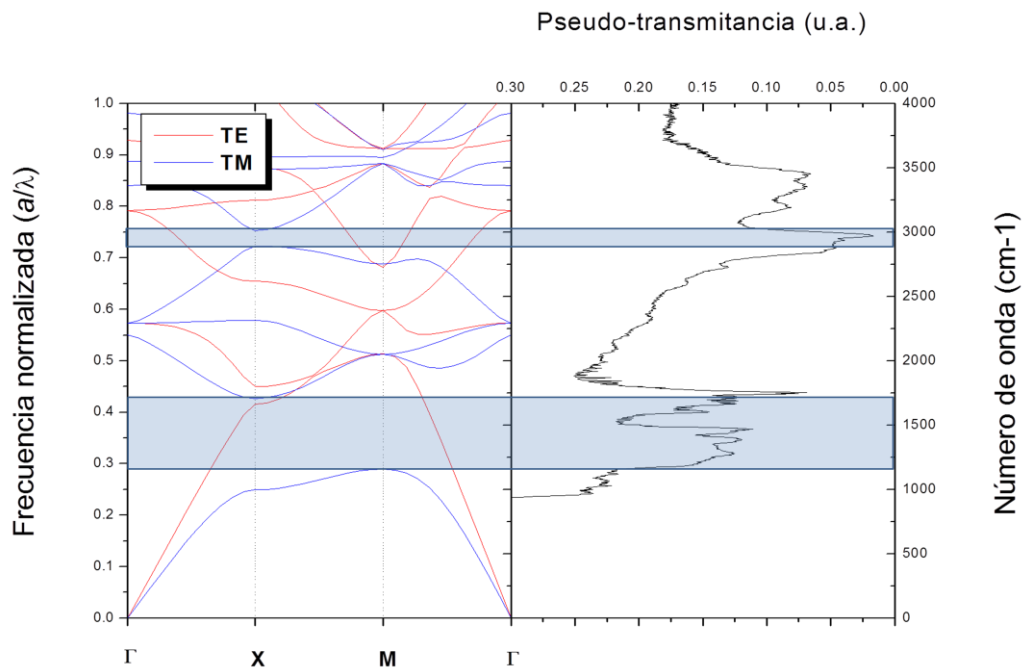


Figura 3.17. Espectro experimental de pseudo-transmitancia en comparación con la estructura de bandas fotónicas calculada en la figura 3.12.

Se realiza un estudio de los posibles defectos en la red de los pilares sobre las propiedades ópticas. Uno de los principales defectos producido en este tipo de estructuras es la variabilidad en el radio de los pilares. Así, a pesar de la homogeneidad de la estructuras, algunos de los pilares pueden poseer radios ligeramente diferentes o se han podido quebrar. Por ello, se estudian los estados puntuales formados por pilares de radio diferente.

Como ejemplo de la distribución de estados localizados en el interior del gap fotónico, en la figura 3.18 se muestran los estados obtenidos cuando uno de los radio de los pilares se hace nulo ($r = 0$), y al ser del doble de tamaño frente al resto de los pilares ($r = 0.4a$). Para el cálculo de los estados localizados producidos por los defectos puntuales, se calcula una supercelda de dimensiones 5×5 , donde el pilar cuyo radio se varía, se sitúa en el centro de la red. En las figuras 3.18 b) y c), se esquematizan las superceldas utilizadas para cada uno de los defectos.

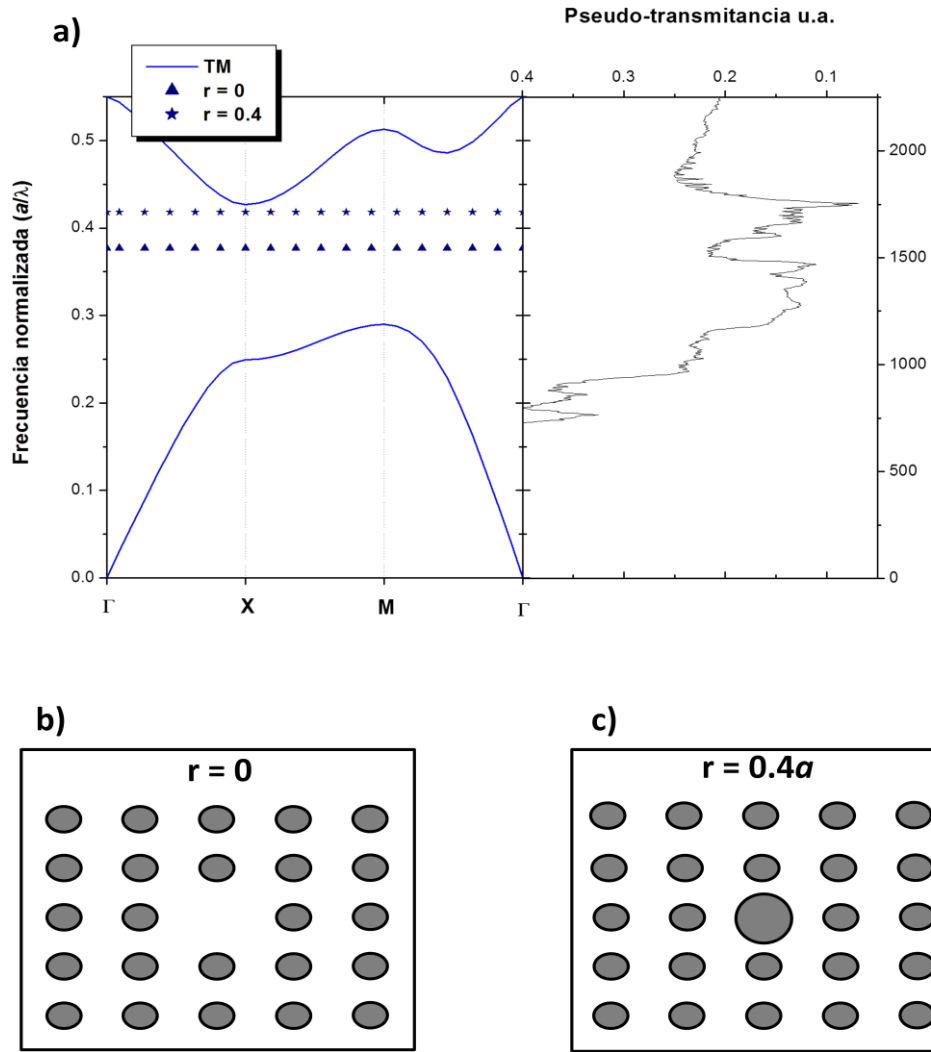


Figura 3.18. a) A la izquierda, la estructura de bandas para la polarización TM junto con los estados localizados calculados para defectos de $r=0$ y $r=0.4a$. A la derecha, el espectro de pseudo-transmitancia obtenido experimentalmente. b) Esquema de la supercelda utilizada para el cómputo del defecto $r=0$. c) Esquema de la supercelda para el defecto $r=0.4a$.

Se puede comprobar que en los casos estudiados, se producen estados puntuales que se sitúan en el gap fotónico entre la primera y la segunda banda para la polarización TM. Este máximo, situado entre $1500\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$, es una amplia banda en lugar de distintos máximos puntuales. Este comportamiento puede ser entendido como una suma de la contribución dada por todos los estados localizados, tanto los puntuales como los lineales o los producidos por efectos de superficie.

3.6.2. ESTRUCTURAS AUTOSOPORTADAS

Debido a la complejidad de la mayoría de las técnicas utilizadas para la fabricación de cristales fotónicos tridimensionales, una alternativa es la fabricación de cristales cuasi tridimensionales o estructuras autosoportadas. Estas estructuras consisten en cristales periódicos en dos dimensiones con una altura finita, que resulta en un confinamiento de la luz en la tercera dimensión [38]. Este tipo de estructuras comparten la mayor parte de las propiedades con los cristales fotónicos 3D, pero nuevos parámetros como la altura del cristal o la simetría especular, son determinantes en su comportamiento óptico [39].

La altura finita crea algunas diferencias en la estructura de bandas fotónicas respecto a los cristales fotónicos en 2D. Primero, los modos ya no están desacoplados en polarizaciones TE y TM. Sin embargo, a la mitad de altura del plano donde la estructura es periódica, se encuentra un plano de simetría especular. Por tanto, los modos pueden ser etiquetados como par o impar, dependiendo de su simetría respecto a dicho plano. Es decir, si los modos del campo magnético tienen simetría impar respecto al plano de simetría x - y , los llamaremos *TM-like*, o, si al contrario, tienen simetría par, los llamaremos *TE-like* [4, 8]. Segundo, no todos los modos que existen se propagan en el interior de la estructura autosoportada. Muchos de los modos se acoplan o dispersan por el aire. En general, para ondas que se transmiten en el aire (vacío), la relación de dispersión viene simplificada como $\omega = c|k|$, siendo c la velocidad de la luz en el vacío. Llamaremos a esta relación “cono de luz”. Por tanto, los modos por encima del cono de luz se extienden en el aire, y sólo son propagados por la estructura aquellos modos por debajo del mismo [40].

a) Diseño

Se diseñan estructuras autosoportadas de altura finita basándose en esta teoría. Las estructuras forman redes cuadradas de orificios cilíndricos de aire en una matriz de silicio de altura finita. Este tipo de estructuras autosoportadas se pueden construir mediante la formación selectiva del SiP (ver capítulo 2 apartado 2.4.2 para detalles experimentales). En la figura 3.19, se muestra una imagen de las estructuras fabricadas.

Se puede observar que la estructura está suspendida sobre los soportes irradiados a mayor energía.

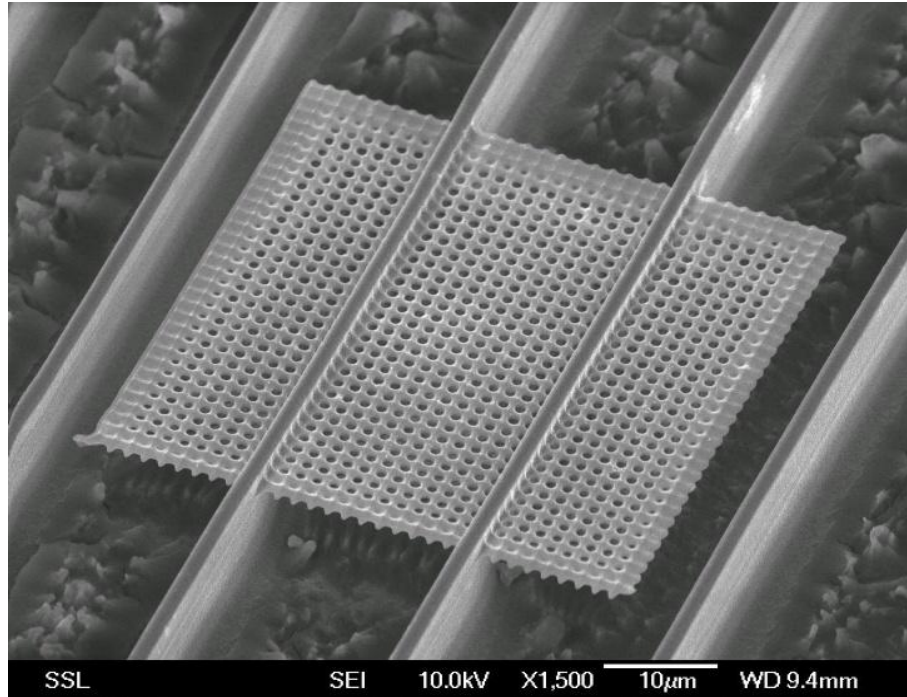


Figura 3.19. Imagen de una estructura autosoportada basada en una red cuadrada de agujeros cilíndricos de aire en una matriz de silicio. Se puede observar que la estructura está pendida de dos soportes irradiados a mayor energía.

Se estudian las propiedades ópticas de este tipo de estructuras a partir del cálculo de sus bandas fotónicas. Para ello, debido a que el software requiere una celda unidad para expandir la base de ondas planas, se utiliza la aproximación de supercelda-Z [39, 41]. En ella, la periodicidad de la estructura con altura finita en la dirección z , viene separada por una región suficiente de aire. Con esta aproximación, los modos guiados por la estructura son inalterados, afectando sólo a los expandidos en el aire. Sin embargo, debido a que estos vienen dados por encima del cono de luz, sus frecuencias no son consideradas.

En la figura 3.20, se muestra la estructura de bandas fotónica de este tipo de estructuras, para unos valores de r y h de $0.38a$ y $0.4a$, respectivamente, siendo r el radio de los agujeros cilíndricos y h la altura de la estructura. Estos valores corresponden a los obtenidos experimentalmente para una fluencia del haz de $5 \cdot 10^{11}$

protones/cm², y una densidad de corriente aplicada de 300 mA/cm² durante el ataque electroquímico.

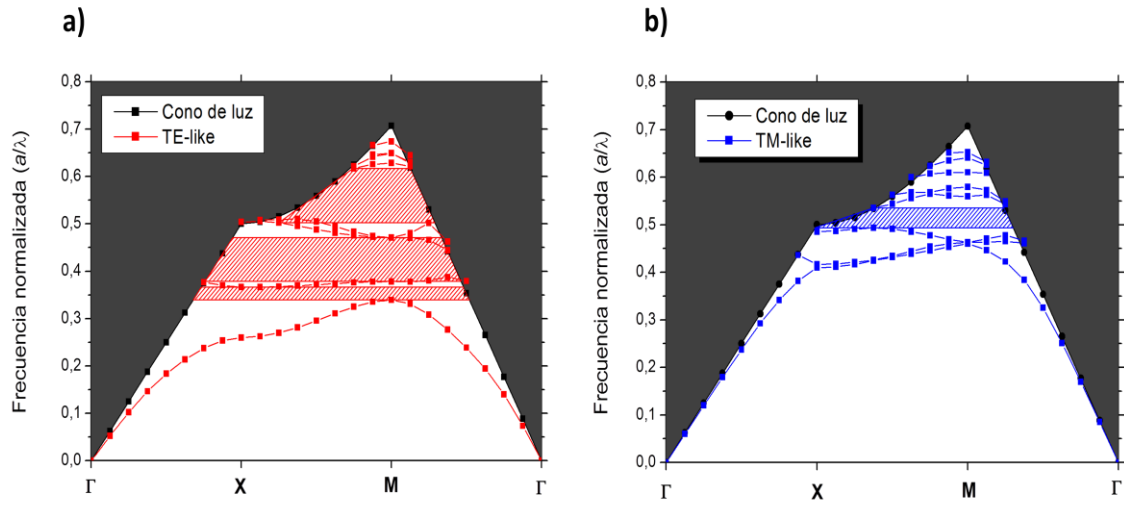


Figura 3.20. Estructura de bandas fotónica obtenidas para las estructuras autosoportadas basadas en redes cuadradas de orificios cilíndricos de aire en matrices de silicio, para unos valores de r y h iguales a $0,38a$ y $0,4a$, siendo a el parámetro de red.

Como se puede observar, por debajo del cono de luz, es decir, para las ondas propagadas por la estructura, aparecen varios gaps para ambos tipos de polarización. Para bandas con simetría par (TE-like), aparecen tres gaps diferentes. El primero, entre la primera banda y la segunda, para un rango de frecuencia normalizada de 0.342 a 0.366. El segundo aparece entre la segunda y la tercera banda, para un rango de frecuencias desde 0.38 a 0.47. El tercer gap se muestra entre la cuarta y la quinta banda, desde 0.503 a 0.617 de frecuencia normalizada. En esta estructura también aparece un gap para las bandas con simetría impar (TM-like), entre la tercera y la cuarta banda, en un rango de frecuencias comprendido entre 0.495 y 0.535. Este gap comparte un rango de frecuencias con el tercer gap de las bandas TE-like. Por tanto, esta estructura posee un gap completo entre 0.503 y 0.535 de frecuencia normalizada.

Con el objetivo de diseñar estructuras con las propiedades deseadas, se realizan varios estudios de la influencia de la altura de la estructura en sus bandas fotónicas. En la figura 3.21, se muestran el tamaño del gap en función de la altura de la estructura para distintos valores del radio de las columnas de silicio. El tamaño del gap, W_{gap} , entre las bandas n y $n+1$ viene definido como [4]:

$$W_{gap}(\%) = \frac{\omega_{n+1} - \omega_n}{\omega_c} \cdot 100 ; \quad (3.4)$$

donde ω_{n+1} es el mínimo de frecuencia de la banda n+1, ω_n es el máximo de la banda n y ω_c es la frecuencia central del gap.

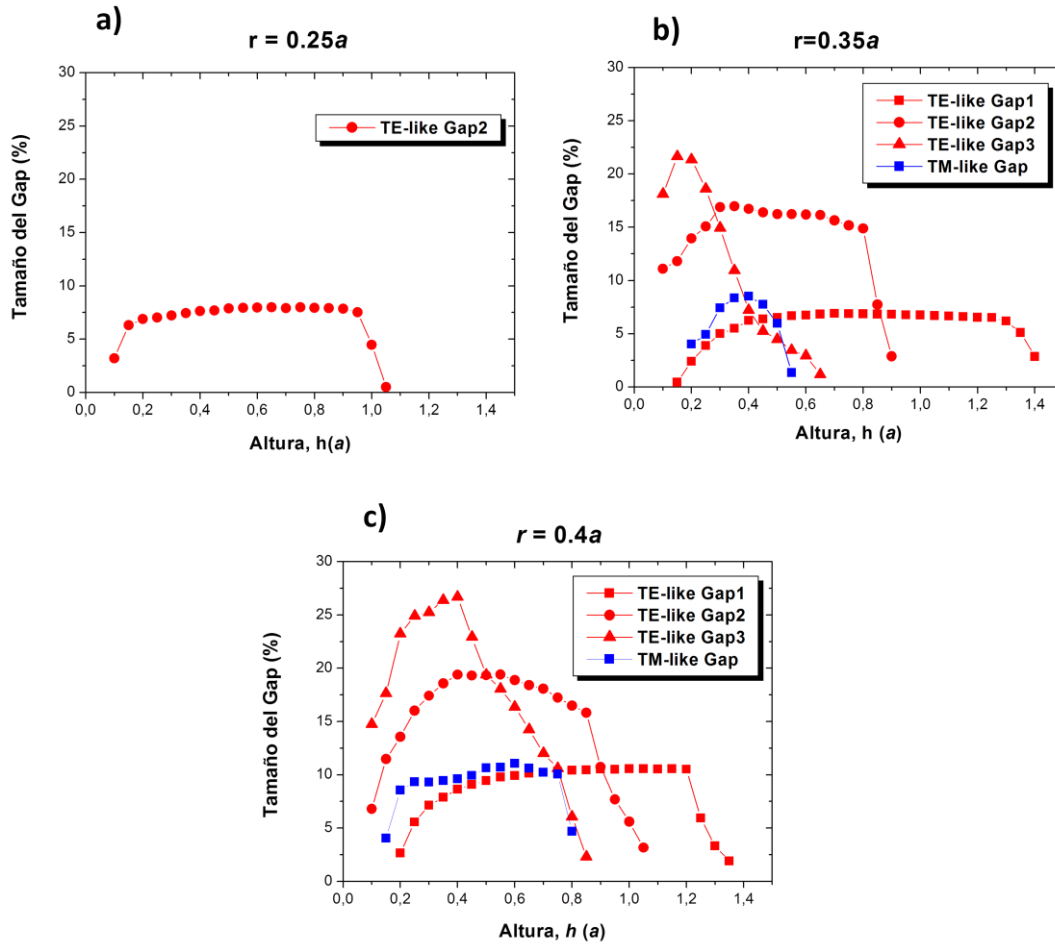


Figura 3.21. *Tamaño de los gaps en función de la altura h de la estructura para diferentes valores de los radios r de las columnas de silicio a) $r = 0.25a$; b) $r = 0.35a$; c) $r = 0.4a$. TE-like Gap1, representa el tamaño del gap entre la primera y la segunda banda TE-like Gap2, el gap entre la segunda y la tercera, TE-like Gap3, el dado entre la cuarta y la quinta banda y TM-like Gap representa el gap obtenido para las bandas TM-like entre la tercera y la cuarta banda.*

Se puede observar cómo para un radio de las columnas igual a $0.25a$ (figura 3.21 a), sólo se abre un gap para la polarización TE-like entre la segunda y la tercera banda. El tamaño del gap aumenta levemente en función de la altura de la estructura hasta

llegar a su máximo próximo al 8%, a una altura de $h = 0.9a$. A partir de esta altura, el tamaño disminuye rápidamente hasta desaparecer a alturas superiores a $1.05a$.

A medida que se aumenta el radio, se abren nuevos gaps para la polarización TE-like, al igual que el gap para la polarización TM-like. Para un radio de $r = 0.35a$ (figura 3.21 b) y $r = 0.4a$ (figura 3.21 c), se llegan a obtener hasta tres gaps completos para la polarización TE-like y un gap para la polarización TM-like. La distribución del tamaño de los gaps en función de la altura es similar a la obtenida para radios de $r = 0.25a$, aumentando a medida que se incrementa la altura, hasta llegar a su valor máximo. A partir de ese punto disminuyen hasta desaparecer. Sin embargo, la altura a la cual aparecen los máximos de los gaps es diferente, al igual que el tamaño de los mismos.

Se calculan los parámetros r y h que maximizan el tamaño para cada uno de los gaps. En la tabla 3.1, se muestran los parámetros obtenidos. Como se puede comprobar, el valor que no sigue la tendencia esperada sería el radio obtenido para maximizar el tamaño del gap para la simetría TM-like. En este caso, radios de valores superiores a $0.5a$, suponen la unión de los agujeros de aire, dando lugar a redes cuadradas de columnas de silicio. Como se discutió en el apartado anterior, este tipo de estructuras en 2D favorecen la aparición de gaps en la polarización TM. Por ello, se obtiene un radio mayor a $0.5a$ para maximizar el gap para los modos con simetría TM-like.

Tabla 3.1. Valores calculados de r y h que maximizan los tamaños de los gaps para las estructuras autosoportadas. Los valores están dados en unidades del parámetro de red.

GAPS	$r (\pm 0.01 a)$	$h (\pm 0.01 a)$	Tamaño del gap (% ± 0.1)
TE-like Gap1	0.42	1.18	10.8
TE-like Gap2	0.31	0.77	22.7
TE-like Gap3	0.43	0.44	29.3
TM-like Gap	0.68	1.88	33.2

b) Fabricación y caracterización

Las relaciones de los radios de los orificios de aire y la altura de las estructuras con el parámetro de red, dependen directamente de dos de los parámetros fundamentales durante el proceso de fabricación: la fluencia del haz de protones a la hora de irradiar el silicio cristalino, y la densidad de corriente aplicada durante el ataque electroquímico para formar la capa de SiP.

Para estudiar la dependencia de las relaciones r/a y h/a con los valores experimentales de la fluencia de protones y la densidad de corriente aplicada, se irradian diferentes obleas de silicio a energía de 250 keV con tres fluencias diferentes: $5 \cdot 10^{10}$ protones/cm², $8 \cdot 10^{10}$ protones/cm² y 10^{11} protones/cm². Cada una de las obleas fue atacada electroquímicamente con una densidad de corriente diferente; 3 mA/cm², 30 mA/cm² y 300 mA/cm², respectivamente, durante un tiempo suficiente para que los núcleos irradiados estuviesen completamente rodeados por SiP.

En la figura 3.22, se muestran imágenes de la sección transversal de las obleas tras el ataque electroquímico. Se pueden observar los núcleos irradiados de silicio cristalino que inhiben la formación del SiP, rodeados por la capa de SiP. La anchura y la altura de los núcleos irradiados dependen tanto de la fluencia de protones como de la densidad de corriente aplicada.

A la hora de fabricar las estructuras autosoportadas de silicio, la relación entre el radio de los agujeros cilíndricos de aire y la anchura de los núcleos irradiados viene dada por $r = (a - \text{anchura núcleo})/2$; siendo a el parámetro de red, mientras que la altura de la estructura será simplemente la altura de los núcleos: $h = \text{altura núcleo}$.

En las tablas 3.2 y 3.3, se recogen los valores experimentales encontrados para las relaciones de r/a y h/a , respectivamente, para cada una de las combinaciones entre fluencia y densidad de corriente estudiadas, tomando como parámetro de red 1.5 μm . Como se puede observar, a medida que aumenta la fluencia de protones, tanto la anchura como la altura del núcleo de silicio aumentan. El comportamiento se debe al mayor número de protones que alcanzan la red cristalina, los cuales aumentan la zona de alta concentración de defectos. De este modo, el radio de los orificios cilíndricos de aire se ve disminuido y la altura de la estructura aumenta.

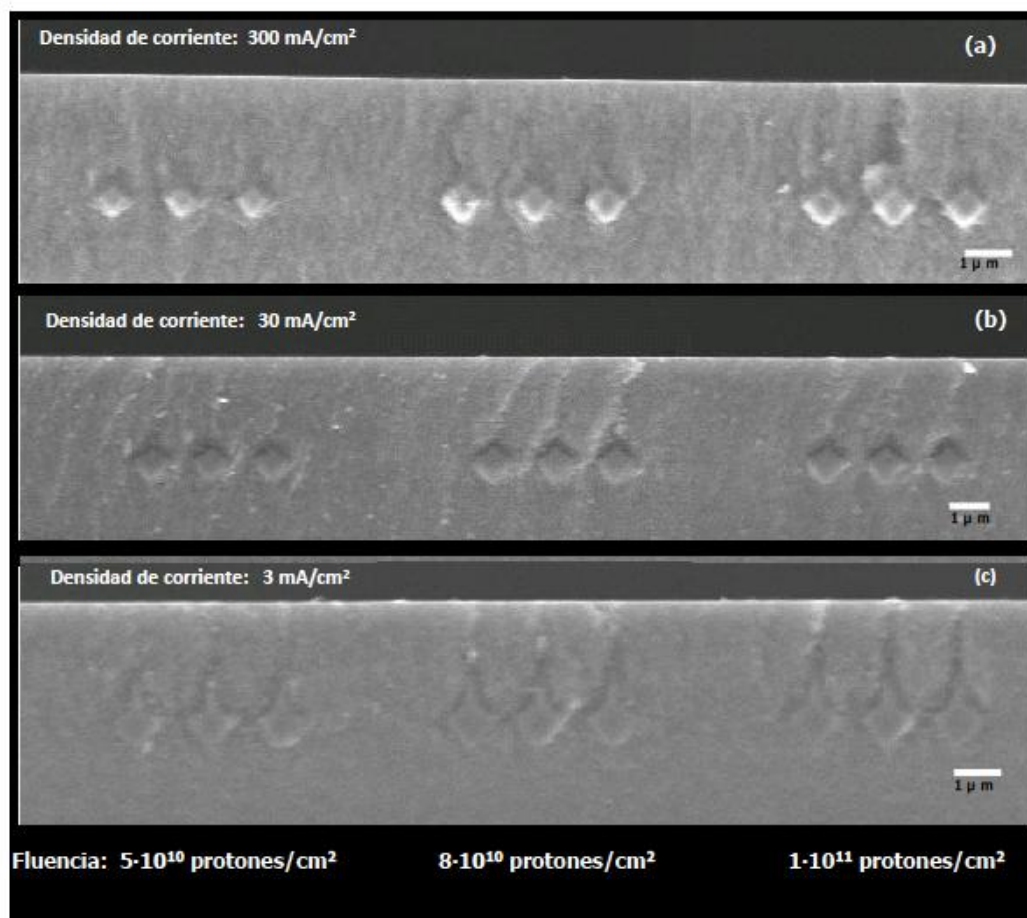


Figura 3.22. Imágenes de la sección transversal de los núcleos irradiados de Si enterrados en SiP. Para una energía de 250 keV, se utilizaron tres fluencias distintas, $5 \cdot 10^{10}$, $8 \cdot 10^{10}$ y 10^{11} protones/cm². Sobre una oblea de Si cristalino de resistividad 0,02 $\Omega \cdot \text{cm}$. Tras la irradiación el ataque electroquímico se llevó a cabo con tres densidades de corriente diferente: a), 300 mA/cm², b), 30 mA/cm² y c) 3 mA/cm².

Por otro lado, para una fluencia de protones fija, la anchura y la altura de los núcleos de silicio disminuye al aumentar la densidad de corriente aplicada. Este hecho se atribuye a que a mayor densidad de corriente, es necesaria una mayor concentración de defectos para inhibir la formación del SiP. La concentración de defectos en los núcleos de silicio no es homogénea. En el centro del mismo es donde reside la mayor concentración de defectos, y se va reduciendo hasta sus extremos, donde existe la menor concentración. Por tanto, al aumentar la densidad de corriente, la parte externa de este núcleo puede ser trasformada en SiP. De este modo, para una fluencia fija de protones, al incrementar la densidad de corriente aplicada, el radio de los agujeros de aire aumenta y la altura de la estructura disminuye.

Tabla 3.2. Valores experimentales para la relación r/a , en función de los parámetros estudiados de densidad de corriente y fluencia de protones, tomando $a=1,5\mu\text{m}$.

Fluencia (protones/cm ²)	Densidad de corriente (mA/cm ²)		
	3	30	300
$5 \cdot 10^{10}$	0.23 ± 0.05	0.295 ± 0.005	0.381 ± 0.005
$8 \cdot 10^{10}$	0.21 ± 0.02	0.26 ± 0.01	0.356 ± 0.002
$1 \cdot 10^{11}$	0.19 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.31 ± 0.01

Tabla 3.3. Valores experimentales para la relación h/a en función de los parámetros de densidad de corriente y fluencia de protones estudiados, tomando $a=1,5\mu\text{m}$.

Fluencia (protones/cm ²)	Densidad de corriente (mA/cm ²)		
	3	30	300
$5 \cdot 10^{10}$	0.74 ± 0.05	0.51 ± 0.01	0.397 ± 0.005
$8 \cdot 10^{10}$	0.78 ± 0.06	0.56 ± 0.03	0.445 ± 0.003
$1 \cdot 10^{11}$	0.81 ± 0.08	0.59 ± 0.02	0.52 ± 0.02

Se estudian las bandas fotónicas para cada una de estas combinaciones de fluencia y densidad de corriente, fijando el parámetro de red a $1.5\mu\text{m}$. La posición y anchura de los gaps de cada una de las combinaciones se muestran en la figura 3.23. Para densidades de corriente de 3 y 30 mA/cm^2 , sólo se abre un gap para la polarización TE-like entre la segunda y la tercera banda (TE-like: Gap 1). Se observa cómo dependiendo de los parámetros experimentales utilizados, se puede determinar con precisión el valor y la anchura de los gaps fotónicos en un rango de longitudes de onda comprendidas entre 2.75 y $5.5\mu\text{m}$, al fijar el parámetro de red en $1.5\mu\text{m}$.

A la hora de determinar la frecuencia de operación de las estructuras en un rango determinado, el valor más determinante es el parámetro de red. Se realiza un estudio sobre la versatilidad de la técnica a la hora de fabricar este tipo de estructuras con diferente parámetro de red. Para ello, se realizan diferentes irradiaciones fijando la fluencia del haz de protones en $5 \cdot 10^{10}$ protones/cm², y se varía el espaciado entre las líneas de irradiación, de $3\mu\text{m}$, a 2 y $1.5\mu\text{m}$. El ataque electroquímico se lleva a cabo en disoluciones HF:etanol (1:1) a una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 , y se disuelven

las capas de SiP en disoluciones básicas. En la figura 3.24, se muestran las imágenes de las estructuras obtenidas. En ella, se pueden observar las estructuras con tres parámetros de red diferente, dependiendo del espaciado elegido para irradiar el silicio. Sin embargo, a pesar de que el resto de parámetros experimentales fueron similares, las relaciones r/a y h/a no son exactamente iguales para las tres estructuras. En la tabla 3.4, se recogen las relaciones obtenidas para cada una de las periodicidades.

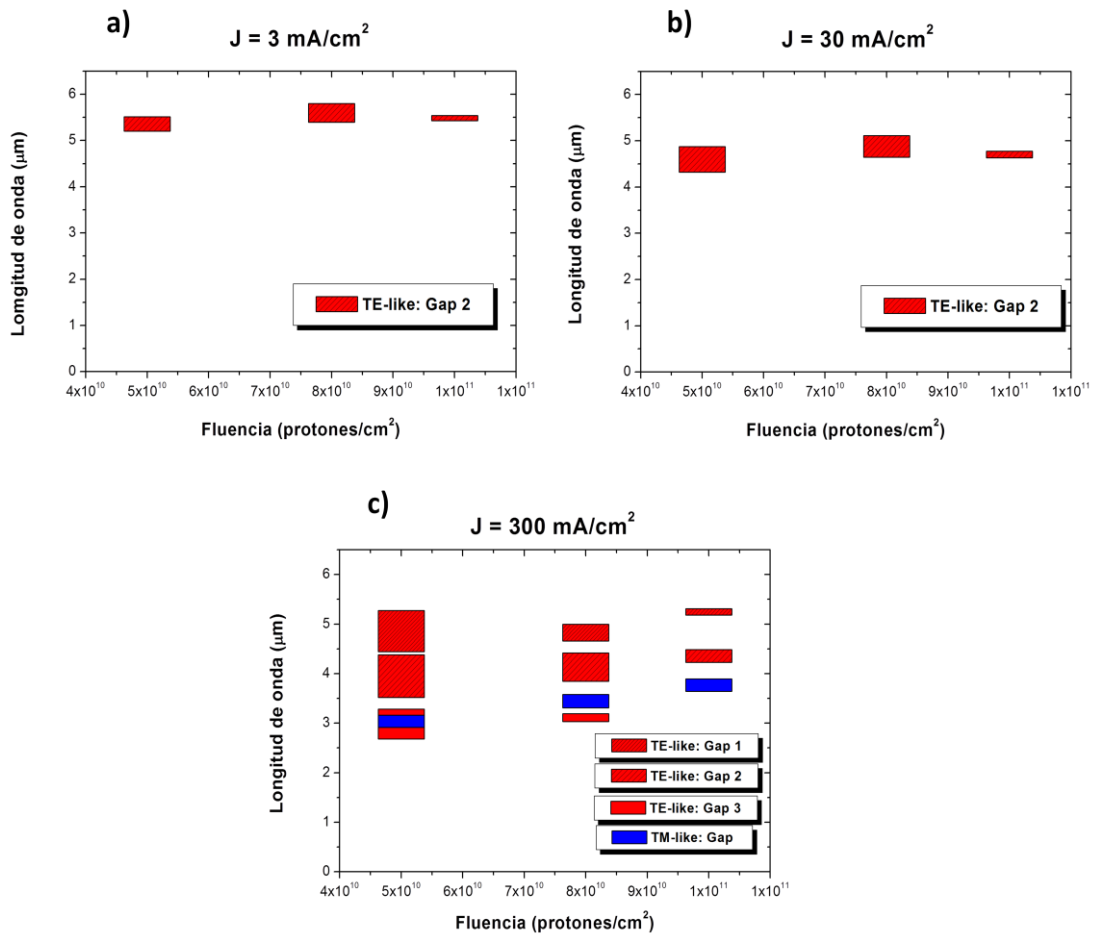


Figura 3.23. Anchura de los gaps calculados dados en longitud de onda tomando como parámetro de red $1.5 \mu\text{m}$, para las distintas fluencias de protones y densidades de corriente estudiadas. **a)** $J = 3 \text{ mA/cm}^2$. **b)** $J = 30 \text{ mA/cm}^2$. **c)** $J = 300 \text{ mA/cm}^2$.

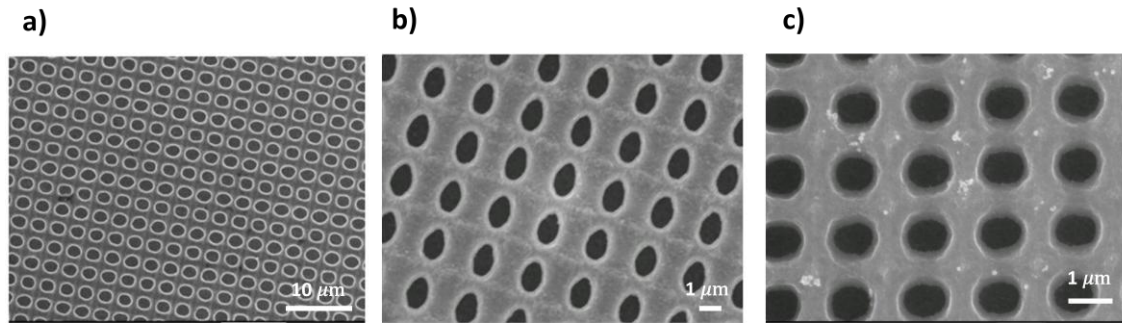


Figura 3.24. Imágenes SEM de la superficie de las estructuras autosoportadas fabricadas para distintos espaciados en la irradiación del haz láser. **a)** Espaciado de $3\ \mu\text{m}$. **b)** Espaciado de $2\ \mu\text{m}$. **c)** Espaciado de $1.5\ \mu\text{m}$.

Para cada una de las combinaciones obtenidas se calculan las estructuras de bandas fotónicas. En la figura 3.25, se recogen los valores de los gaps para cada uno de los espaciados utilizados. Se comprueba que cambiando el parámetro de red de las estructuras, se puede determinar el rango de frecuencia de los gaps fotónicos.

Por tanto, ajustando los valores experimentales, se puede obtener un gran distribución de gaps en un amplio rango de frecuencias. Por un lado, ajustando el espaciado de las líneas en el proceso de irradiación de protones, se puede ajustar el parámetro de red de la estructura, determinando así el rango de operación de los gaps. Por otro lado, controlando el resto de los parámetros del proceso, como la densidad de corriente aplicada o la fluencia del haz, se pueden determinar los distintos valores de los radios de los orificios de aire y de la altura de la estructura, ajustando con mayor precisión la forma y rango de operación de los gaps.

Tabla 3.4. Valores para las relaciones r/a y h/a obtenidas para las estructuras mostradas en la figura 3.24.

ESPACIADO	$r\ (a)$	$h\ (a)$
$3\ \mu\text{m}$	0.40 ± 0.02	0.46 ± 0.01
$2\ \mu\text{m}$	0.30 ± 0.04	0.66 ± 0.01
$1.5\ \mu\text{m}$	0.32 ± 0.01	0.87 ± 0.01

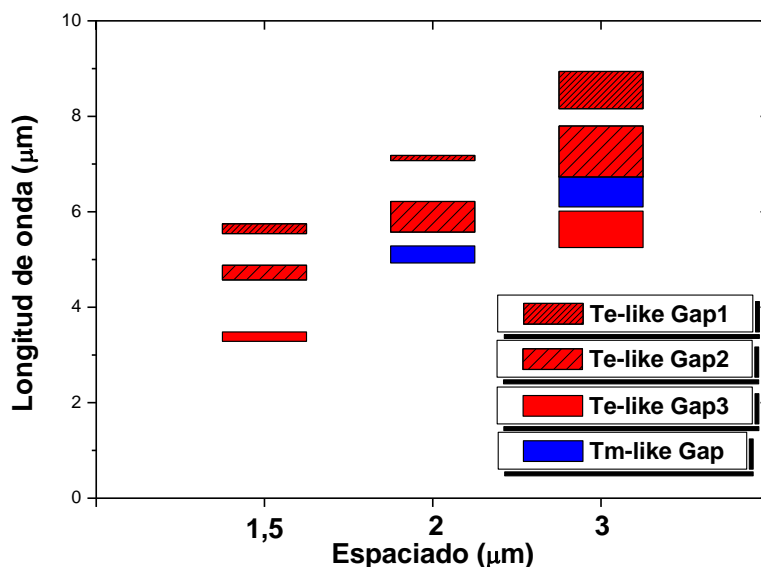


Figura 3.25. Anchura de los gaps dados en longitudes de onda para cada uno de los espaciados utilizados durante la irradiación de protones.

3.7. CONCLUSIONES

En este capítulo, se han presentado los resultados obtenidos en el diseño, fabricación y determinación de las propiedades ópticas de diferentes estructuras ordenadas basadas en silicio poroso (SiP), para su implementación como cristales fotónicos.

En primer lugar, se ha demostrado que las estructuras multicapa, las cuales alternan películas de SiP con porosidades diferentes, forman en sí cristales fotónicos unidimensionales, capaces de alterar la propagación de luz en una dimensión. De manera complementaria, se ha demostrado que existe un buen acuerdo entre los espectros experimentales de reflectancia obtenidos para estas estructuras, y los calculados teóricamente por el paquete de software utilizado.

Por otro lado, se ha comprobado que el bombardeo iónico a través de una máscara metálica es un eficiente método para fabricar estructuras ordenadas en SiP, tanto en dos como en tres dimensiones. Adicionalmente, se ha demostrado el potencial de las estructuras obtenidas para su utilización como cristales fotónicos en la zona térmica

infrarroja. En particular, estructuras ordenadas en forma de cuadrícula, forman cristales fotónicos en 2D y 3D, dependiendo de si las paredes dieléctricas están compuestas por una capa homogénea de SiP (2D) o apilamientos multicapa (3D). Se ha mostrado que las estructuras bidimensionales poseen un gap completo para la polarización TE, mientras que las estructuras 3D contienen diferentes gaps parciales en las direcciones de alta simetría. Dichos gaps aparecen en la zona termal infrarroja, al fijar el parámetro de red en $12.5 \mu\text{m}$. Además, la elección del SiP como material dieléctrico permite la determinación del tamaño y frecuencia de operación de los gaps mediante la variación de la porosidad de las capas.

Por otra parte, la formación selectiva del SiP tras la irradiación con un haz de protones se ha mostrado como otra eficiente técnica para la fabricación de cristales fotónicos de silicio. La versatilidad y flexibilidad de la técnica a la hora de fabricar estructuras periódicas ha quedado demostrada para dos tipos de estructuras: redes cuadradas de pilares de silicio y estructuras autosoportadas.

Los estudios realizados de las propiedades ópticas de las estructuras basadas en redes cuadradas de pilares de silicio, han mostrado el potencial de dichas estructuras para su utilización como cristales fotónicos bidimensionales. Este tipo de estructuras muestran gaps completos para la polarización TM. El tamaño y el rango de frecuencias de operación de los gaps pueden ser modulados mediante la variación del radio de los pilares. Estudios preliminares han demostrado que para estructuras con un periodo de $2.5 \mu\text{m}$ y un radio próximo a $0.5 \mu\text{m}$, muestran mínimos de pseudo-transmitancia en los rangos de frecuencia esperados por los resultados teóricos. Adicionalmente, el mínimo de pseudo-transmitancia encontrado entre 8 y $5.7 \mu\text{m}$ ($1750\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$), donde se sitúa el primer gap fotónico entre la primera y la segunda banda, muestra diferentes máximos en su interior, atribuidos a diversos estados localizados creados por defectos puntuales.

Por otra parte, las estructuras autosoportadas basadas en redes cuadradas de orificios cilíndricos de aire en matrices de silicio, muestran un gran potencial para la fabricación de cristales fotónicos cuasi-3D. La altura finita de este tipo de estructuras guía la luz en la tercera dimensión, dotando a los sistemas de nuevas propiedades. En particular, estos sistemas han mostrado diversos gaps fotónicos para ambos tipos de simetrías respecto al plano z , par (TE-like) e impar (TM-like). El tamaño y la frecuencia

de operación de los gaps fotónicos dependen de la relación de los radios de los orificios de aire y de la altura de la estructura con el parámetro de red.

Los estudios realizados en la fabricación de este tipo de estructuras, han mostrado su versatilidad para determinar su parámetro de red. Para ello, se varía el espaciado al irradiar la oblea de silicio con el haz de protones. Mediante el cambio de la periodicidad de la estructura, se puede ajustar de manera amplia el rango de frecuencias de operación de los dispositivos. Adicionalmente, mediante el control de los principales parámetros experimentales en la fabricación de las estructuras, se pueden determinar el radio de los orificios y la altura de las estructuras. Los resultados experimentales han mostrado cómo se pueden ajustar las dimensiones de los radios de los orificios y de la altura de las estructuras en función de la fluencia del haz de protones al irradiar la oblea de silicio, y de la densidad de corriente aplicada en el ataque electroquímico para formar selectivamente el SiP. De este modo, se pueden controlar los rangos de frecuencia de los gaps una vez fijado el parámetro de red.

3.8. REFERENCIAS

- [1] J. Joannopoulos, P. Villeneuve and S. Fan, "Photonic crystals," *Solid State Communications*, vol. 302, no. 2-3, pp. 165-173, 1997.
- [2] M. Notomi, "Manipulating light with strongly modulated photonic crystals," *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, no. 9, p. 096501, 2010.
- [3] E. Yablonovitch, "Photonic band-gap structures," *Optical Society of America*, vol. 10, no. 2, pp. 283-295, 1993.
- [4] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton: Princeton University Press, 2008.
- [5] J. Joannopoulos, P. Villeneuve and S. Fan, "Photonic crystals: putting a new twist on light," *Nature*, vol. 386, pp. 143-149, 1997.
- [6] E. Yablonovitch, "Photonic Crystals: Semiconductors of light," *Scientific American*, pp. 47-55, 2001.
- [7] Y. Yablonovitch, T. Gmitter, R. Meade, A. Rappe, K. Brommer and J. Joannopoulos, "Donor and acceptor modes in photonic band structure," *Physical Review Letters*, vol. 67, no. 24, pp. 3380-3383, 1991.
- [8] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, Berlin: Springer, 2005.

- [9] K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn and H. Föl, Photonic Crystal, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [10] D. W. Prather, S. Shi, A. Sarkawi, J. Murakowski and G. J. Schneider, Photonic Crystal: Theory, Applications and Fabrication, New Jersey: Wiley, 2009.
- [11] K. Buscha, G. Von Freymann, S. Linden, S. F. Mingaleev and L. Tkeshelashvili, "Periodic nanostructures for photonics," *Physic Report*, vol. 444, pp. 101-202, 2007.
- [12] W. Sailor, F. M. Mueller and P. R. Villeneuve, "Argumented plane-wave method for photonic band-gap materials," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 8819-8822, 1998.
- [13] A. Figotin and Y. Godin, "Computation of spectra of some 2D photonic crystals," *Journal of Computational Physic*, vol. 136, pp. 585-598, 1997.
- [14] D. Dobson, "An efficient method for band structure calculation in 2D photonic crystals," *Journal of Computational physic*, vol. 149, pp. 363-376, 1999.
- [15] K. Kunz and R. Luebbers, The finite difference time domain methods, Boca Ratón, Fla.: CRC, 1993.
- [16] J. Ward and J. Pendry, "A program for calculating band structures, Green's functions and transmission/reflection coefficients using a non-orthogonal FDTD methods," *Computer Physic Communication*, vol. 128, pp. 590-621, 2000.
- [17] K. Sadoka and H. Shiroma, "Numerical method for localized defect modes in photonic lattices," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 4830-4835, 1997.
- [18] J. Pendry and A. MacKinnon, "Calculation of photon dispersion relation," *Physical Review Letter*, vol. 69, pp. 2772-2775, 1992.
- [19] P. Bell, J. Pendry, L. Moreno and J. Ward, "A program for calculating photonic band structures and transmission coefficient of complex structures," *Computer Physic Communication*, vol. 85, pp. 306-322, 1995.
- [20] J. Chogjun, Q. Bai, J. Miao and Q. Ruhu, "Two-dimensional photonic band structure in the chiral medium-transfer matrix method," *Optical Communication*, vol. 143, pp. 179-183, 1997.
- [21] S. Johnson and J. Joannopoulos, "Block-iterative frequency domains methods for Maxwell's equations in a plane wave basis," *Optics Express*, vol. 8, no. 3, pp. 173-190, 2001.
- [22] S. Johnson and J. Joannopoulos, *The MIT PHotonic-Bands package home page* <http://ab-initio.mit.edu/mpb>.
- [23] B. D. L. Canham and D. T. P. Seekings, "Gravimetric analysis of pore nucleation and propagation in anodised silicon," *Electrochimica Acta*, vol. 38, no. 2-3, pp. 191-197, 1993.
- [24] D. Aspnes and J. Theeten, "Investigation of effective-medium models of microscopic surface-roughness by spectroscopy ellipsometry," *Physical Review B*, vol. 20, pp. 3292-3302, 1979.

- [25] C. Pachlski, M. Sartor, M. Sailor, F. Cunin and G. Miskelly, "Biosensing using porous silicon double-layer interferometers: Reflective Interferometric Fourier Transform Spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 33, pp. 11636-11645, 2005.
- [26] E. Astrova and V. Tolmachev, "Effective refractive index and composition of oxidized porous silicon films," *Material Science and Engineering B*, vol. 69, no. 70, pp. 142-148, 2000.
- [27] Z. Jia, "Determination of the effective refractive index of porous silicon/polymer composite films," *Chinese Optics Letters*, vol. 3, no. 10, pp. 608-610, 2005.
- [28] H. Li, "Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives," *Journal of Chemical Physics*, vol. 9, pp. 561-657, 1980.
- [29] V. Torres-Costa, R. Martín-Palma and J. Martínez-Duart, "Optical constants of porous silicon films and multilayers determined by genetic algorithms," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 8, pp. 4197-4203, 2004.
- [30] V. Torres-Costa, R. Martín-Palma and J. Martínez-Duart, "Optical characterization of porous silicon films and multilayer filters," *Applied Physics A*, vol. 79, no. 8, pp. 1919-1923, 2004.
- [31] A. Muñoz Noval, *Estructuras híbridas de silicio poroso y metal/óxido de metal: síntesis, caracterización y aplicaciones en biomedicina*, Madrid: Tesis doctoral, UAM, 2011.
- [32] E. Xifre-Perz, L. P. J. Marsal and J. Ferre-Borrull, "Porous silicon mirror with enlarged omnidirectional band gap," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 6, p. 064503, 2005.
- [33] E. Teo, M. Breese, E. Tavernier, A. Bettiol, F. Watt, M. Liu and D. Blackwood, "Three-dimensional microfabrication in bulk silicon using high energy protons," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 16, pp. 3202-3204, 2004.
- [34] M. Breese, F. Champeaux, E. Teo, A. Bettiol and D. Blackwood, "Hole transport through proton-irradiated p-type silicon wafers during electrochemical anodization," *Physical Review B*, vol. 73, p. 035428, 2006.
- [35] Y. Zhiya, M. Bresse, G. Recio-Sánchez, S. Azimi, J. Song, H. Liang, A. Banas, V. Torres-Costa and R. Martín-Palma, "Silicon-based photonic crystals fabricated using proton beam writing combined with electrochemical etching method," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 1, p. 416, 2012.
- [36] Z. Dang, M. Breese, G. Recio Sánchez, S. Azimi, J. Song, H. Liang, A. Banas, V. Torres-Costa and R. Martín Palma, "Silicon-based photonic crystals fabricated using proton-beam writing combined with electrochemical etching method," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, p. 416, 2012.
- [37] V. Kuzmiak and A. Maeduddin, "Localized defect modes in a two-dimensional triangular photonic crystal," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 15242-15250, 1998.
- [38] E. Chow, S. Lin, S. Johnson, P. Villeneuve, J. Joannopoulos, J. Wendt, G. Z. H. H. Vawter and A. Alleman, "Three-dimensional control of light in a two-dimensional photonic crystal slab," *Nature*, vol. 407, pp. 983-986, 2000.

- [39] S. Johnson, S. Fan, P. Villeneuve and J. Joannopoulos, "Guided modes in photonic crystal slab," *Physical Review B*, vol. 60, pp. 5751-5758, 1999.
- [40] T. Baba, "Slow light in photonic crystals," *Nature Photonics*, vol. 2, no. 8, pp. 465-473, 2008.
- [41] S. Johnson, P. Villeneuve, S. Fan and J. Joannopoulos, "Linear waveguides in photonic-crystal slabs," *Physical Review B*, vol. 62, no. 12, pp. 8212-8222, 2000.

Capítulo 4

PATRONES ORDENADOS MEDIANTE TÉCNICAS INTERFERENCIALES

4.1. INTRODUCCIÓN

Una vez demostrada la capacidad experimental para fabricar estructuras periódicas en silicio poroso (SiP) mediante bombardeo iónico a través de máscaras metálicas y procesos de formación selectiva, se estudia la fabricación de patrones ordenados en SiP mediante nuevos métodos de fabricación. En particular, en el presente capítulo se estudia la fabricación de patrones ordenados en SiP mediante dos técnicas fotónicas interferenciales: litografía óptica interferencial y interferencia láser UV directa a través de una máscara de fase.

En primer lugar, se estudian las propiedades ópticas y morfológicas de dos tipos de capa de SiP con distintas propiedades, debido a su enorme influencia en la formación de los patrones ordenados mediante técnicas fotónicas interferenciales. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos en la fabricación de estructuras ordenadas mediante litografía interferencial e interferencia láser UV directa por máscara de fase. Por último, se muestra el potencial de los patrones fabricados para el desarrollo de plataformas selectivas para el estudio celular.

4.2. PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE SILICIO POROSO

La caracterización óptica y morfológica del SiP ha sido ampliamente estudiada durante los últimos años por nuestro grupo de investigación, pudiéndose encontrar numerosos trabajos al respecto (ver como ejemplo [1-8]). Debe recalcar que, tanto la porosidad, como el método de fabricación de las capas de SiP, tienen una alta influencia en sus propiedades ópticas [9], morfológicas [10] y térmicas [11]. Estas propiedades influyen notablemente en la fabricación de patrones ordenados mediante técnicas interferenciales. Por ello, en el presente capítulo se realiza un estudio sobre las propiedades básicas de dos tipos de capa de SiP con porosidades diferentes, las cuales se emplean en la fabricación de los patrones ordenados.

Los dos tipos de capas porosas estudiadas se crecen a partir de obleas de silicio tipo p^+ (orientación $\langle 100 \rangle$; $\rho = 0.01-0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) en disoluciones de HF:etanol (1:2). *SiP-BP*, de baja porosidad, atacada electroquímicamente a una densidad de corriente

constante de 5 mA/cm^2 y *SiP-AP*, de alta porosidad, formada a una densidad de corriente de 80 mA/cm^2 . Para obtener láminas con un espesor de 500 nm , se atacan electroquímicamente durante 45 segundos las capas *SiP-BP* y durante 10 segundos las láminas *SiP-AP*.

En la figura 4.1, se muestran la morfología característica de las superficies de ambos tipos de capa. Se puede observar que las capas de baja porosidad, *SiP-BP*, tienen un tamaño medio de poro de 20 nm de diámetro, mientras que las capas de *SiP-AP* tienen un tamaño medio de poro mayor, alrededor de los 50 nm de diámetro. Mediante análisis de imágenes se pueden encontrar unas densidades de poro superficial de 38 y $67 \pm 1 \%$ respectivamente, para las capas de *SiP-BP* y *SiP-AP*.

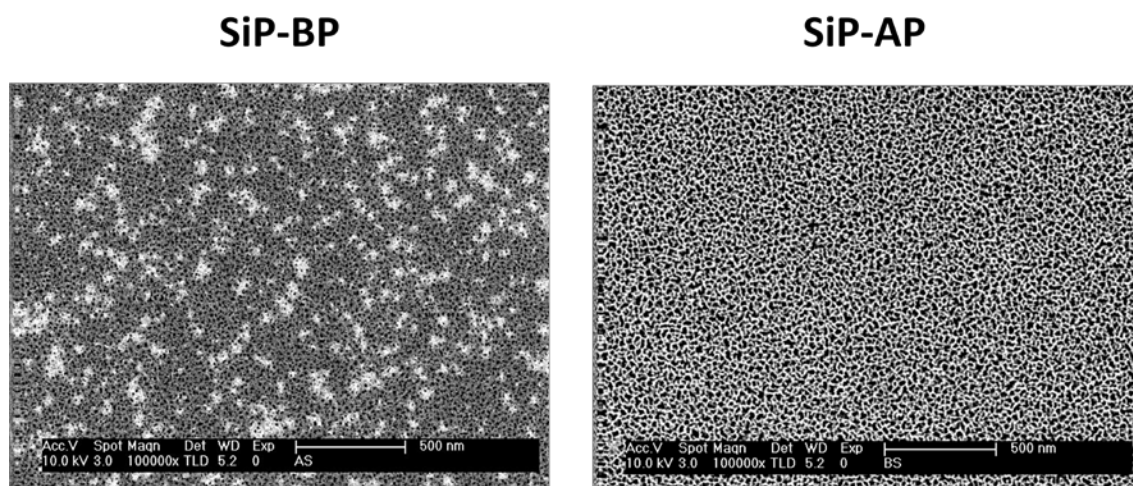


Figura 4.1. Imágenes SEM de las superficies de ambos tipos de capa de SiP estudiadas; a la izquierda **SiP-BP**, de baja porosidad, y a la derecha **SiP-AP**, de alta porosidad.

En la figura 4.2, se muestra la morfología de las secciones transversales de ambos tipos de capa. En ambos casos, las láminas poseen un espesor próximo a los 500 nm , en consonancia con los parámetros de fabricación. Sin embargo, la morfología de las capas formadas es muy diferente. Para las capas *SiP-AP*, se obtienen poros longitudinales muy alineados, con prácticamente la misma anchura en todo el espesor de la capa. Para las capas de *SiP-BP*, los poros no son longitudinales, sino que existe una red entrelazada de poros. Los poros se van uniendo entre sí a lo largo del espesor de la matriz. La diferente morfología se debe a la diferencia en la densidad de corriente aplicada en el ataque electroquímico del silicio. Para el tipo de silicio utilizado como sustrato, a partir

de una determinada corriente umbral, se comienza a formar este tipo de poros longitudinales, como ya se ha descrito en el capítulo 2.

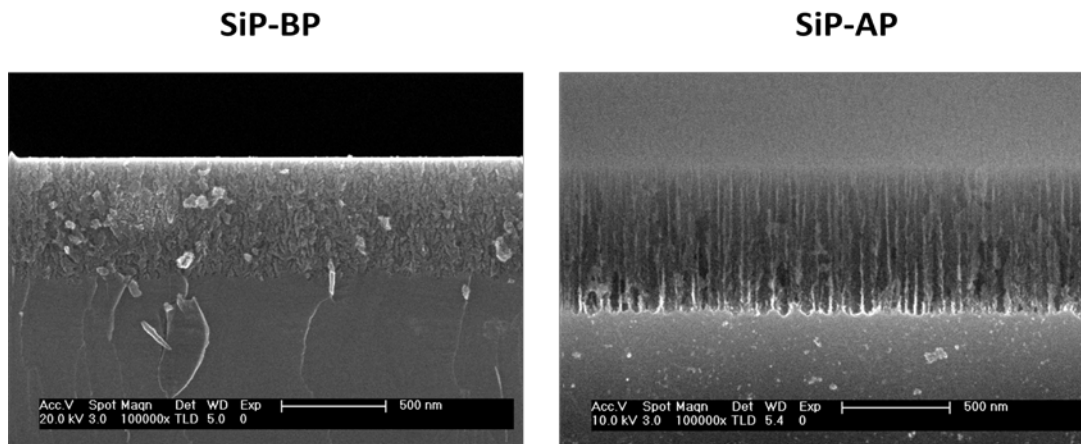


Figura 4.2. Imágenes de las secciones transversales de las capas de SiP utilizadas. A la izquierda SiP-BP, realizada a 5 mA/cm^2 durante 45 segundos. A la derecha, SiP-AP, formada a 80 mA/cm^2 durante 10 segundos.

Los espectros de reflectancia de ambos tipos de capa formadas, junto con el correspondiente al silicio cristalino utilizado como sustrato, se muestran en la figura 4.3. A partir de estos espectros de reflectancia, se calcularon los índices de refracción en función de la longitud de onda para ambas capas mediante un algoritmo matemático desarrollado anteriormente por nuestro grupo de investigación [5].

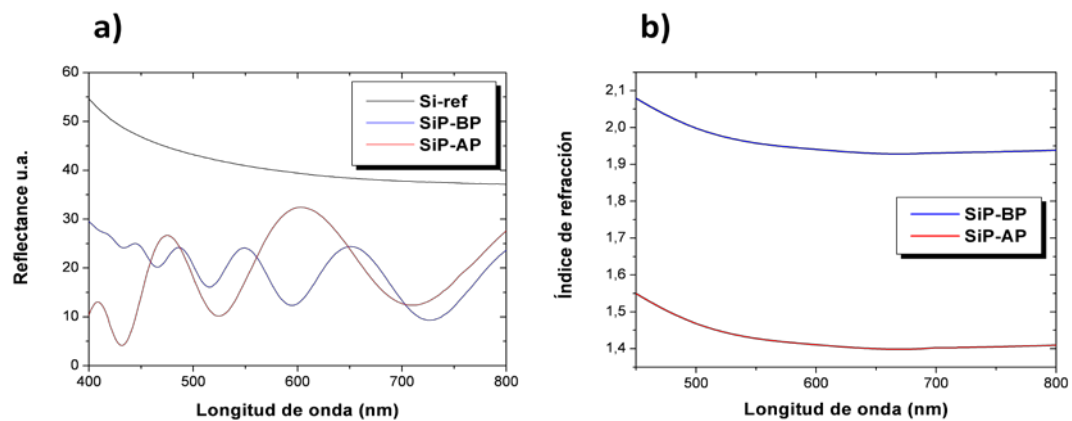


Figura 4.3. a) Espectros de reflectancia para ambos tipo de capas y el sustrato de silicio cristalino. b) Índices de refracción calculados a partir de los espectros de reflectancia [5].

La porosidad de ambos tipos de capa se determina por gravimetría a partir de la relación 3.2, obteniéndose porosidades de $42 \pm 8 \%$ y $72 \pm 5 \%$ para las capas de SiP-BP y SiP-AP, respectivamente. Tomando el índice de refracción medio de la figura 4.3 y

ajustándolo mediante el modelo de Bruggeman (relación 3.3), se obtienen porosidades de 50.7 y 74.84 %. Se puede observar que para altas porosidades, el modelo de Bruggeman se adapta a las medidas de gravimetría. Sin embargo, para menores porosidades, el modelo no es tan adecuado.

4.3. LITOGRAFÍA ÓPTICA INTERFERENCIAL

La estructuración ordenada de silicio mediante técnicas litográficas tanto ópticas como electrónicas, es uno de los métodos más utilizados en la actualidad para el desarrollo de circuitos integrados. La mayor parte de los chips electrónicos comerciales se fabrican mediante este tipo de procesos. Dentro de este amplio campo de fabricación de patrones, la litografía interferencial es una de las técnicas más utilizadas a la hora de obtener patrones con periodicidades por debajo de la micra, gracias a que reduce la complejidad de los sistemas experimentales. En la litografía interferencial, el patrón es producido por la interferencia de varios haces, sin la necesidad de realizar un grabado que reproduzca el patrón requerido.

La litografía óptica interferencial se basa en la interferencia de haces de luz monocromáticos para producir el patrón requerido en una película fotosensible denominada fotorresina. Este tipo de material cambia sus propiedades físico-químicas al ser expuesta a la luz, generalmente UV [12-13]. En particular, las zonas de las fotorresinas expuestas a la luz se vuelven más ácidas, siendo solubles en disoluciones alcalinas. Tras reproducir el patrón en la fotorresina, el proceso litográfico se combina con un ataque iónico reactivo para reproducir el patrón en el sustrato (ver capítulo 2 apartado 2.4.3 para detalles experimentales).

Cuando dos haces monocromáticos son acoplados en la superficie de la muestra, se produce un patrón de interferencia [14]. De este modo, la distribución de intensidad resultante en la superficie no será simplemente la suma de intensidades de los haces. La distribución de intensidad $I(\vec{r}, t)$ al interferir los haces láseres, definida como el promedio temporal de energía que cruza perpendicular a la dirección del flujo de energía, por unidad de tiempo y por unidad de área, viene dada por [15]:

$$I(\vec{r}, t) = c\epsilon_0 \langle |\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2|^2 \rangle = c\epsilon_0 (\langle |\mathbf{E}_1|^2 \rangle + \langle |\mathbf{E}_2|^2 \rangle + 2 \cdot \langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \rangle) ; \quad (4.1)$$

donde c es la velocidad de la luz, ε_0 la constante dieléctrica en el vacío y \mathbf{E}_1 y \mathbf{E}_2 son los campos eléctricos de las ondas electromagnéticas que interfieren, las cuales se definen como ondas planas monocromáticas $\mathbf{E}_i = E_{0i} \cdot \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t - \varepsilon_i)$; siendo E_{0i} la amplitud, \vec{k}_i el vector de onda, ω la frecuencia y ε_i la fase.

Dado el sistema experimental utilizado, donde los dos haces difractados que interfieren son coherentes, monocromáticos y están en fase entre sí, la distribución de intensidad de luz en la muestra viene dada como:

$$I(\vec{r}) = 2I_0 \cdot (1 + \cos\delta) = 4I_0 \cdot \cos^2\left(\frac{\delta}{2}\right); \quad (4.2)$$

donde I_0 es la intensidad del haz láser y δ es la diferencia de fase que vendrá dada por la diferencia de camino óptico, ΔL , como: $\delta = (\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{\lambda}(r_2 - r_1) = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta L$. De la ecuación 4.2, la intensidad de la luz será máxima cuando $\cos^2\left(\frac{\delta}{2}\right) = 1$; siendo $I_{max} = 4I_0$. Por otro lado, la intensidad será nula cuando $\cos^2\left(\frac{\delta}{2}\right) = 0$. De este modo, la distribución de intensidad de luz en la superficie de la muestra será una distribución sinusoidal a lo largo de una de las direcciones del plano de la muestra, que formará franjas de intensidad a lo largo de la otra. Se puede obtener el periodo de las franjas, Λ , en función del ángulo de interferencia entre los dos haces, θ , y la longitud de onda, λ , de la luz incidente como:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}; \quad (4.3)$$

Basándose en esta teoría, se fabrican patrones unidimensionales tanto en silicio cristalino como en ambos tipos de capa de SiP estudiadas en el apartado 4.2, SiP-AP y SiP-BP. La fabricación de los patrones ordenados se realiza en colaboración con el *Material Science Institute, Kaunas University of Technology*, Lituania, donde se llevan a cabo los principales procesos litográficos.

4.3.1. PATRONES ORDENADOS EN SILICIO CRISTALINO

Como previo paso, y con el objetivo de testar el proceso de litografía interferencial para la fabricación de estructuras unidimensionales en SiP, se fabrican estructuras ordenadas en una dimensión sobre el silicio cristalino de partida. Para ello, se reproducen los parámetros de fabricación previamente estudiados en la literatura [16]. Primero, se fabrican estructuras unidimensionales con un periodo de $5\ \mu\text{m}$, fijando el ángulo de interferencia a $\theta=5^\circ$. En la figura 4.4, se muestran la morfología del patrón caracterizada por un microscopio óptico tras realizar el ataque iónico reactivo y eliminar los restos de la fotorresina, junto con su patrón de difracción obtenido experimentalmente al incidir la superficie con un haz monocromático de $650\ \text{nm}$ de longitud de onda.

Se puede observar el patrón unidimensional definido sobre un área amplia. La forma del patrón se basa en franjas rectilíneas afectadas por el ataque iónico reactivo y protegidas por la fotorresina, con un periodo próximo a $5\ \mu\text{m}$. El patrón de difracción obtenido, mostrado en el interior de la figura 4.4, es consecuencia directa de la homogeneidad del patrón morfológico formado.

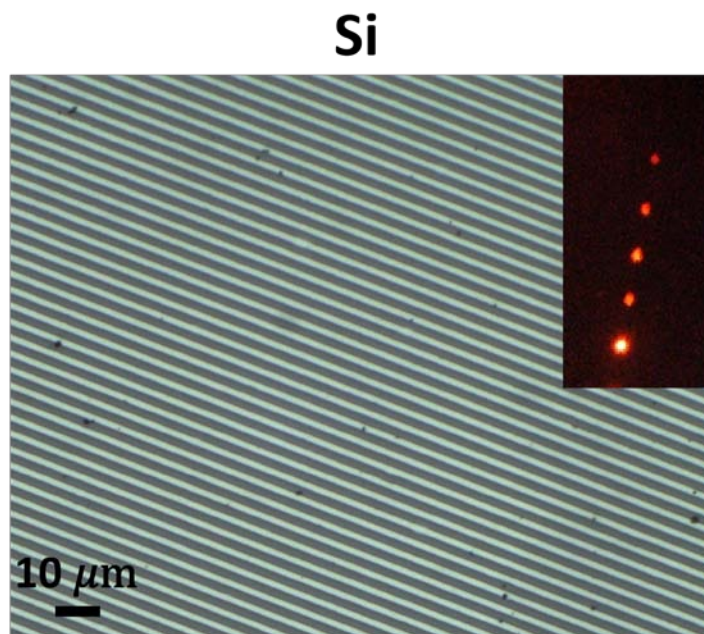


Figura 4.4. Imagen por microscopía óptica de los patrones unidimensionales de $5\ \mu\text{m}$ de período formados mediante litografía interferencial seguida de ataque iónico en superficies de silicio cristalino. En la esquina superior derecha se muestra el patrón de difracción.

Con el objeto de caracterizar en detalle la profundidad y morfología de los patrones fabricados, se observa la sección transversal del patrón mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.5, se muestran las imágenes obtenidas, donde el patrón unidimensional está perfectamente definido. Se puede observar que el periodo final del patrón es de $5.5\ \mu\text{m}$, siendo en torno a $2.25\ \mu\text{m}$ la columna elevada de silicio y de $3.25\ \mu\text{m}$ la parte atacada por iones. Tras 5 minutos de ataque iónico reactivo, la profundidad de las zonas atacadas es de $800\ \text{nm}$. Además, se observa la gran uniformidad del ataque sobre la superficie de silicio, donde las paredes de las zonas irradiadas están perfectamente alineadas. Sin embargo, también se identifican algunos restos superficiales en las zonas no atacadas iónicamente, procedentes presumiblemente de la fotorresina.

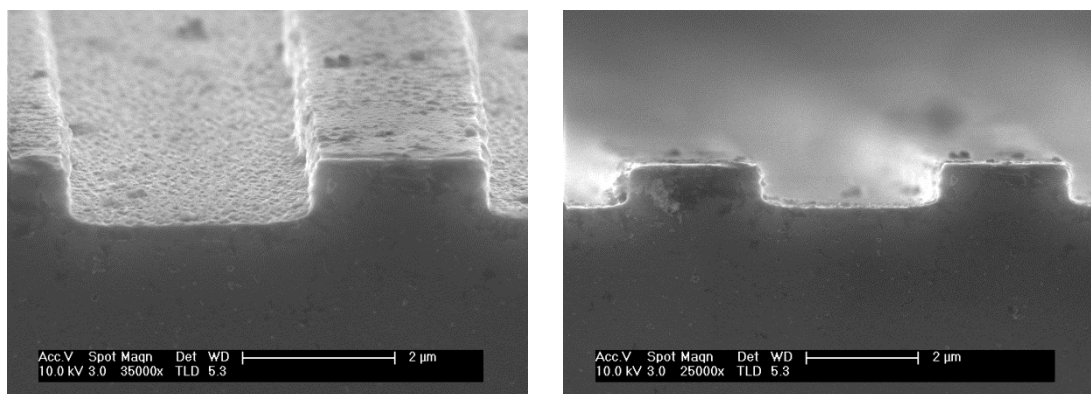


Figura 4.5. *Imágenes de la sección transversal de los patrones formados por litografía interferencial en silicio cristalino.*

Con el objetivo de demostrar la versatilidad de la técnica a la hora de formar patrones con periodicidades nanométricas, se fabrican estructuras periódicas unidimensionales fijando el ángulo de interferencia a 65° , para obtener patrones de $410\ \text{nm}$ de período, según la relación 4.3. En la figura 4.6, se muestran las imágenes obtenidas de la superficie (a) y de la sección transversal (b). En la imagen superficial se puede observar el patrón con una periodicidad cercana a $400\ \text{nm}$. Sin embargo, analizando el corte transversal del patrón, se pone de manifiesto que las franjas no están tan claramente definidas como en los patrones con mayor espaciado. El ataque iónico ha afectado tanto a las zonas protegidas por la fotorresina como a las zonas reveladas, aunque en estas últimas el efecto fue mayor, creando patrones de profundidad cercana a los $100\ \text{nm}$.

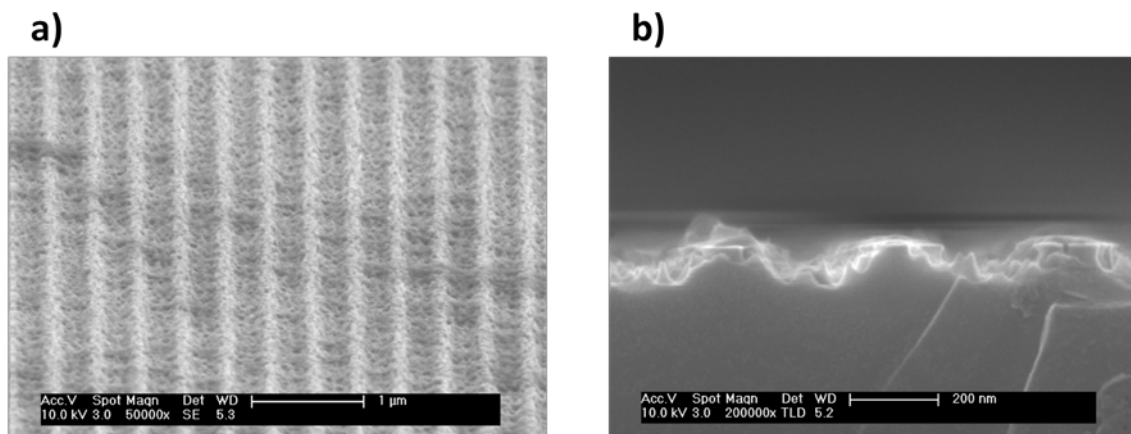


Figura 4.6. *Imágenes del patrón unidimensional formado mediante litografía interferencial seguido de ataque iónico con un periodo de 400 nm. a) Superficie. b) Sección transversal.*

4.3.2. PATRONES ORDENADOS EN SILICIO POROSO

Una vez demostrada la fabricación de patrones unidimensionales en superficies de silicio mediante litografía óptica interferencial combinada con ataque iónico reactivo, se procede a la fabricación de patrones sobre superficies de SiP. Para ello, se fabrican patrones unidimensionales fijando el ángulo de interferencia en 5° para obtener periodicidades de $5.5 \mu\text{m}$, sobre los dos tipos de capa estudiadas previamente, SiP-BP y SiP-AP. En la figura 4.7, se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica tras retirar la fotorresina en disoluciones alcalinas, junto con sus patrones de difracción obtenidos experimentalmente. En la capa SiP-BP, el patrón morfológico está definido al igual que en la superficie de silicio cristalino. Además, su patrón de difracción es similar, demostrando que el patrón está eficientemente definido. Sin embargo, para la capa de SiP-AP, la estructura no es tan visible. La periodicidad del patrón es la misma pero es difícilmente observable, además de que existen numerosos defectos en la superficie y el patrón de difracción tan sólo muestra eficiencia en el orden ± 1 .

En la figura 4.8, se presentan las imágenes de la sección transversal de las estructuras formadas en ambas capas. Para la capa de SiP-BP, el patrón formado en la superficie no está tan definido como en el caso del silicio cristalino. En este caso, el patrón en profundidad posee forma de cuña y no toda la zona revelada de la fotorresina es atacada con igual eficiencia. Analizando la periodicidad de la estructura, se observa que coincide con los parámetros obtenidos para el silicio cristalino, siendo de unos 2.25

μm de grosor la superficie no atacada y de $3.25 \mu\text{m}$ la zona atacada, dando lugar al mismo periodo que en el silicio cristalino, de $5.5 \mu\text{m}$. El espesor máximo atacado en la zona final de la cuña también es de alrededor de 800 nm , tras 5 minutos de ataque iónico reactivo.

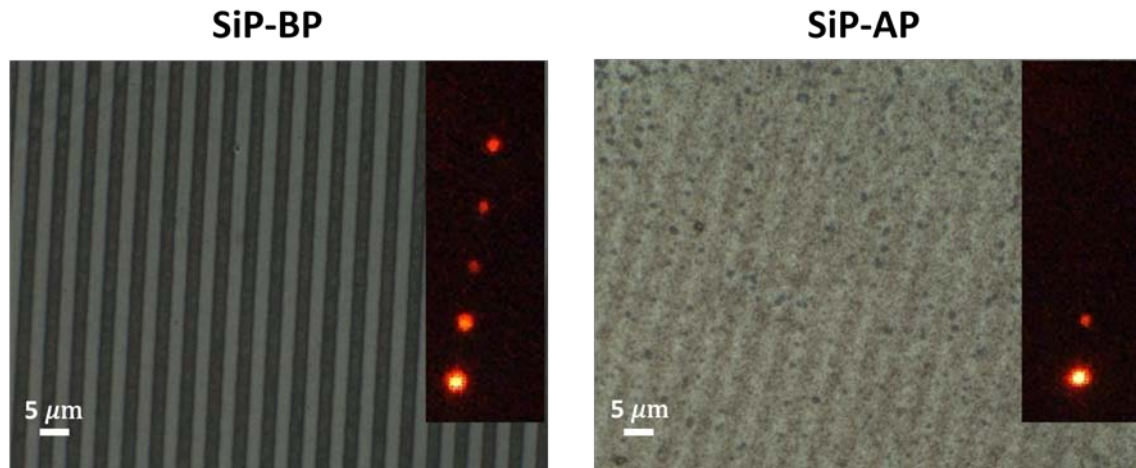


Figura 4.7. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de los patrones formados por litografía interferencial fijando el ángulo de interferencia en 5° sobre las superficies de muestras de los tipos SiP-BP y SiP-AP.

Por otro lado, para la capa SiP-AP no se puede apreciar ningún patrón en la sección transversal. De hecho, tampoco se consigue apreciar la capa de SiP. De la micra de espesor que poseía la capa SiP-AP antes del proceso litográfico, tras retirar la fotorresina en disoluciones alcalinas, se observa de una capa compacta de alrededor de 250 nm de espesor.

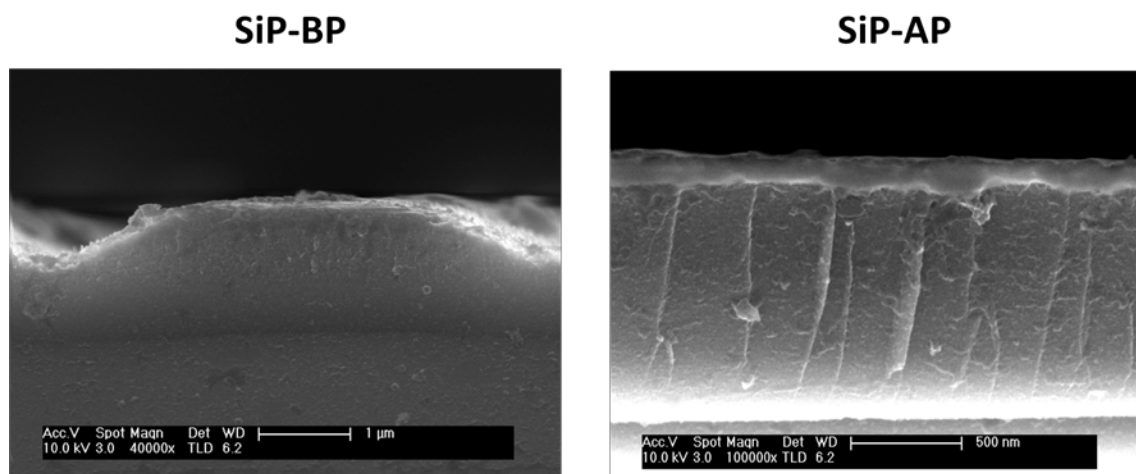


Figura 4.8. Imágenes de la sección transversal de los patrones mostrados en la figura 4.7 para dos tipos de capa, SiP-BP y SiP-AP.

La morfología superficial de las zonas más profundas de los patrones para ambas capas se muestra en la figura 4.9. Para la capa SiP-BP, se observan restos superficiales atribuidos a la fotorresina encima de la capa porosa. Debajo de estos restos, se aprecian los poros de la estructura. Sin embargo, éstos poseen un diámetro mayor al tamaño de los poros tras la formación de la capa. En relación a la capa SiP-AP, hay que mencionar que no se encuentra ninguna diferencia entre las zonas atacadas iónicamente y las protegidas por la fotorresina, como sí se apreciaron por microscopía óptica, y como indica su patrón de difracción. El ataque iónico afecta a toda superficie por igual. Tras eliminar la fotorresina se observan unas estructuras afiladas distribuidas sobre toda la superficie y no se encuentran restos de la capa porosa, como es el caso en las capas SiP-BP.

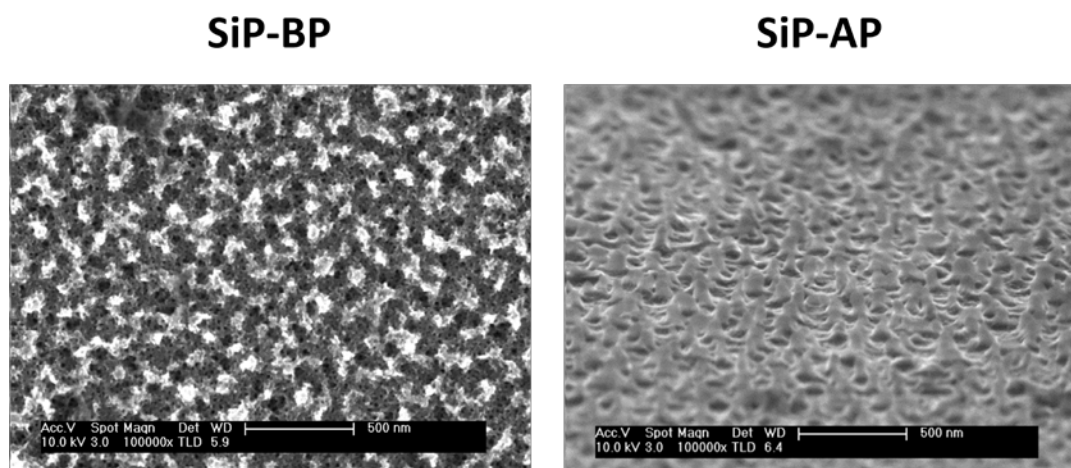


Figura 4.9. *Imágenes de las superficies de las zonas atacadas por iones de los patrones mostrados en la figura 4.8.*

La diferencia en la eficacia del proceso litográfico para producir patrones en silicio cristalino y las capas de SiP, se puede atribuir a la porosidad de las superficies de SiP. Al depositar la fotorresina sobre dichas superficies, parte de ésta se difunde hacia el interior de las películas, siendo la concentración de la fotorresina infiltrada mayor en las capas de mayor porosidad. La forma de cuña observada en las zonas atacadas de las capas SiP-BP, puede atribuirse a esta razón. En este caso, sólo parte de la fotorresina se introduce en la matriz porosa. Al exponer la fotorresina a la interferencia láser, únicamente en la parte donde la intensidad producida por la interferencia es máxima (figura 4.8 punto central de la cuña) toda la fotorresina cambia sus propiedades para ser revelada. Sin embargo, en las zonas irradiadas bajo una menor intensidad de luz, no

toda la fotorresina es capaz de revelarse. Así, las zonas donde quedan restos de fotorresina no revelada en el interior de la matriz porosa, tienen menor eficacia para eliminar el material mediante ataque iónico.

Para el caso del SiP-AP, dado su alto grado de porosidad, la mayor parte de la fotorresina es introducida dentro de la matriz porosa, creando una nueva capa SiP/fotorresina. Por tanto, el revelado de dicha fotorresina no es un proceso efectivo. Al realizar el ataque iónico no se produce ningún efecto selectivo en superficie, afectando a toda la superficie por igual.

Para evitar la infiltración de la fotorresina en las capas porosas, y conseguir fabricar patrones estructurados en SiP mediante litografía interferencial, se emplean los mismos procesos asistidos por máscara de aluminio. Para ello, se depositan películas de aluminio de 100 nm de espesor sobre las superficies de las capas de SiP mediante un sistema de evaporación por cañón de electrones (filamento termoiónico). Tras ello, se deposita la fotorresina encima de la máscara metálica, evitando el contacto directo de la fotorresina con la superficie de la capa porosa. La capa metálica se revela químicamente en disoluciones de Cr_2O_3 tras el revelado de la fotorresina. Tras el ataque iónico reactivo, se eliminan los restos de la capa metálica en las mismas disoluciones.

Se fabrican patrones unidimensionales mediante este proceso, fijando el ángulo de interferencia a 5° , para obtener patrones unidimensionales de la misma periodicidad a la estudiada sin máscara de aluminio. En la figura 4.10, se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de los patrones tras retirar los restos de aluminio en disoluciones de Cr_2O_3 , junto con sus patrones de difracción. En la capa SiP-BP, el patrón unidimensional se encuentra perfectamente alineado, pero la periodicidad es próxima a $1.5 \mu\text{m}$ sin corresponder a la esperada. Además, la intensidad de los órdenes de difracción es muy baja en comparación con la obtenida sin lámina metálica. Para las capas SiP-AP, el patrón sí presenta la periodicidad esperada, pero las franjas no se encuentran alineadas. Esta morfología queda contemplada en el patrón de difracción. Dada la distribución de periodicidades en el patrón, gracias a la falta de alineación entre las franjas, la difracción sólo refleja una amplia banda atribuida la difracción dada por las distintas periodicidades.

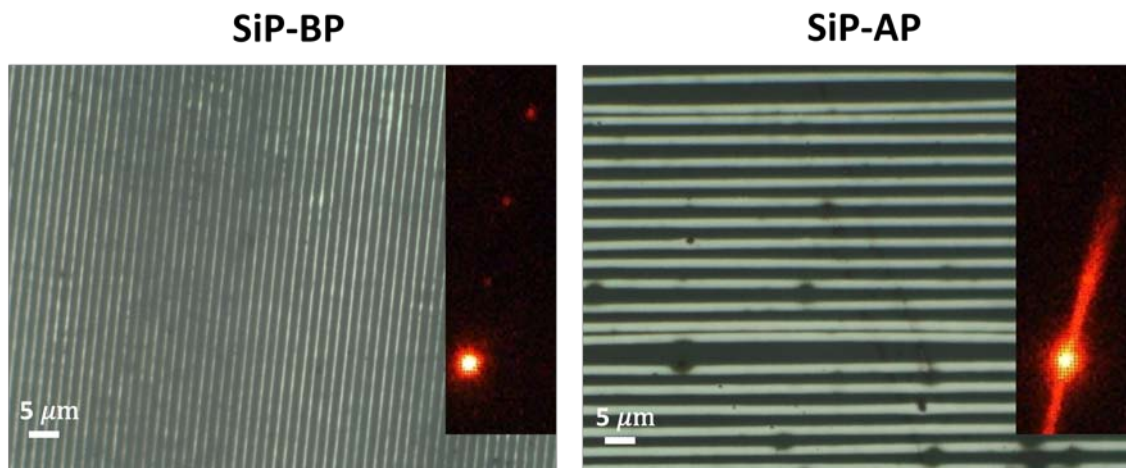


Figura 4.10. Imágenes de microscopía óptica de los patrones unidimensionales formados mediante litografía interferencial asistida por máscara de aluminio en las superficies de SiP-BP y SiP-AP.

Se analiza seguidamente la morfología de los patrones por microscopía electrónica de barrido. Los patrones obtenidos en ambos tipos de capa son mostrados en la figura 4.11. Para las capas de baja porosidad SiP-BP, se observa el patrón de 5 μm perfectamente alineado. Sin embargo, las zonas protegidas por la máscara metálica durante el ataque iónico se han abierto por su parte central, siendo también afectadas por el ataque iónico. Por otro lado, en la superficie de SiP-AP las franjas que definen el patrón tienen las dimensiones esperadas, pero no se encuentran alineadas. La mayor parte se encuentra curvada o desviada, al igual que se observara por microscopía óptica.

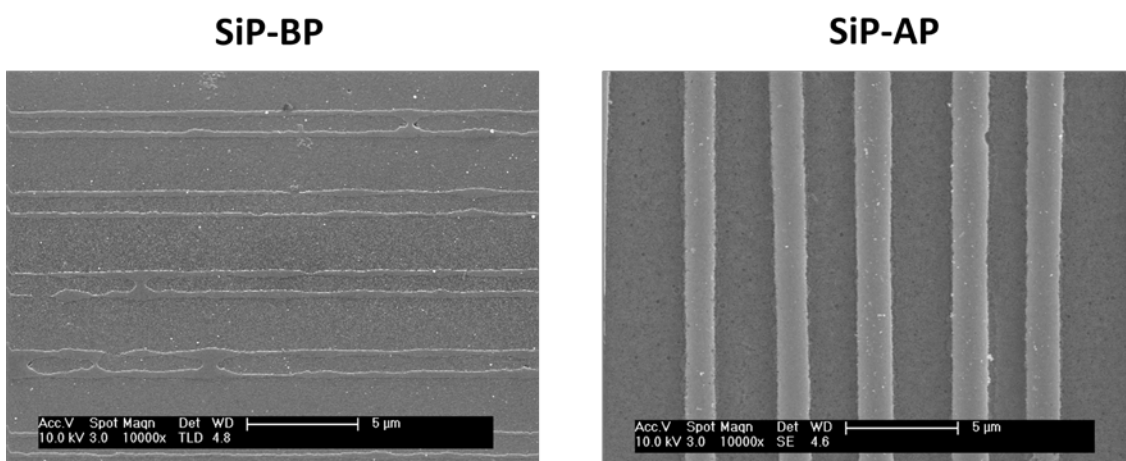


Figura 4.11. Imágenes SEM de los patrones mostrados en la figura 4.12.

Estos comportamientos se atribuyen principalmente a la baja adhesión de la película metálica en las superficies de SiP. Esta baja adhesión provoca que los procesos de revelado de las máscaras metálicas no sean eficaces. En el caso de las capas de menor porosidad SiP-BP, durante el proceso de revelado, el ataque químico también afecta a las zonas protegidas por la fotorresina, formando las estructuras observadas. Para las superficies SiP-AP, la adhesión de la película metálica es todavía menor. Sin embargo, el revelado de la máscara metálica no afectó a las zonas protegidas por la fotorresina. En este caso, el proceso de revelado fue satisfactorio, reproduciendo los patrones deseados. Pero debido a la baja adhesión, las franjas que forman el patrón no están alineadas.

Analizando en detalle las superficies de las franjas de los patrones protegidas por la máscara de aluminio (figura 4.12), se observan las capas de SiP. Para la capa de SiP-BP, la superficie protegida por la máscara de aluminio se encuentra prácticamente inalterada con respecto a su formación. Para la superficie de alta porosidad, se observa la capa de SiP con un aumento notable en el tamaño de los poros. En comparación con el proceso litográfico sin máscara de aluminio, no se encuentra ningún resto de fotorresina en la superficie que afecte las propiedades del SiP. Además, los ataques iónicos producen paredes rectas, al igual que en el caso del silicio cristalino.

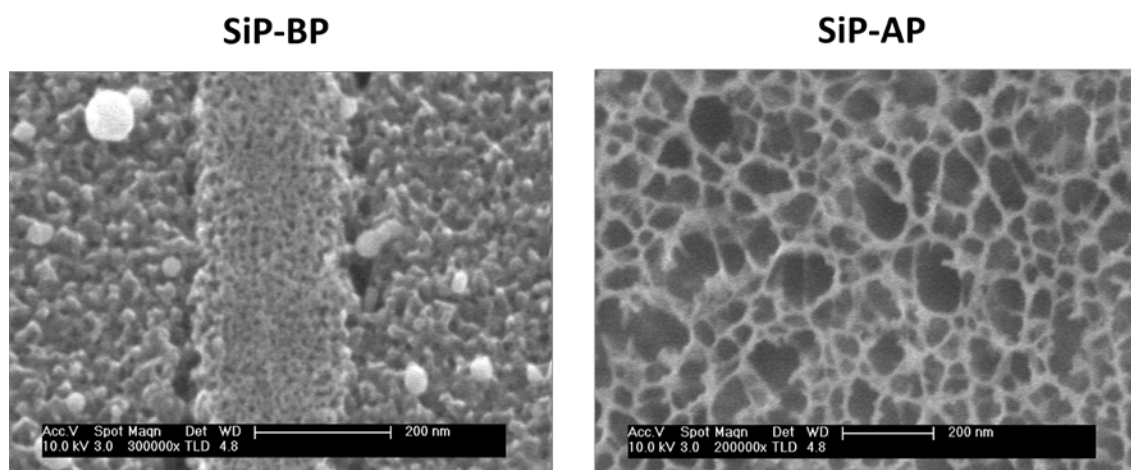


Figura 4.12. Imágenes de las franjas protegidas por la máscara metálica durante el ataque químico de los patrones mostrados en las figura 4.10 y 4.11.

4.4. INTERFERENCIA LASER UV DIRECTA

Debido a la dificultad de fabricar patrones ordenados en SiP mediante litografía interferencial, se fabrican patrones periódicos mediante otro tipo de técnicas experimentales que no precisen de una fotorresina para reproducir el patrón en la capa de SiP. Con este objetivo, se emplea la interferencia láser UV directa por máscara de fase sobre la superficie de las capas SiP (ver capítulo 2 sección 2.4.4 para detalles experimentales). El potencial de esta técnica ha sido testado en diversos substratos, capaces de formar patrones estructurados con diferentes tipos de periodicidades [17-18]. Para la fabricación de patrones ordenados en SiP, esta técnica tiene la capacidad de ofrecer flexibilidad en el diseño de los patrones en un tiempo de proceso eficiente, en áreas extensas (típicamente del orden de mm^2) y en un simple paso, incidiendo directamente el láser sobre la superficie de la muestra, sin la necesidad de reproducir el patrón mediante fotorresinas.

Al hacer incidir sobre un semiconductor un haz láser de energía superior a la energía del gap, el primer proceso que tiene lugar es la absorción de fotones. Este proceso lleva a la formación de pares electrón-hueco gracias a la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [19], o a la formación de excitones. Es decir, pares electrón-hueco con energía menor a la banda de conducción [20], donde los electrones son excitados a estados cercanos al borde del gap. Los pares electrón-hueco o excitones generados poseen cierta energía cinética, pudiendo generar zonas localizadas de calor alrededor de los centros de absorción [21]. Un exceso de la energía cinética puede ser transferido a la red a través de la generación de fonones, en otras palabras, mediante interacciones red-electrón [22]. Esta transferencia de energía lleva al calentamiento del material y la posibilidad de fundirse. Sin embargo, existen otro tipo de procesos como la recombinación electrónica o la difusión de las cargas libres, que reducen la eficiencia del proceso.

Por tanto, cuando el haz láser con una longitud de onda de 193 nm, cuya energía es superior a la del gap del SiP, incide sobre la capa porosa, se produce la generación de portadores, los cuales son capaces de absorber la energía del láser y transferirla a la red. La energía absorbida del laser es convertida en calor, produciendo un aumento de

temperatura en la red que llega a producir la fusión del material, formando patrones ordenados superficiales y en profundidad.

Se realiza un estudio sobre la fabricación de patrones en una y dos dimensiones mediante la interferencia láser UV directa de dos y cuatro haces láser. Las irradiaciones láser para la fabricación de los patrones se realizan en colaboración con el “*Laser Processing Group*”, del Instituto de Óptica, del Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Primero, se fabrican superficies ordenadas unidimensionales mediante la interferencia de dos haces láser y se estudian las propiedades morfológicas de los patrones formados en función de diversos parámetros, tales como la porosidad de la capa o la fluencia del láser. Seguidamente, se completa el estudio morfológico con la fabricación de patrones en 2D mediante la interferencia de 4 haces. Por último, se muestran diversas aplicaciones de estas estructuras.

4.4.1. PATRONES ORDENADOS EN UNA DIMENSIÓN

Para fabricar patrones periódicos en una dimensión mediante la interferencia UV directa sobre la superficie del SiP, se utiliza el mismo principio de interferencia de dos haces discutido en el apartado 4.3, para la fabricación de patrones unidimensionales mediante litografía óptica interferencial. Por tanto, los patrones formados estarán compuestos por franjas rectilíneas irradiadas por el laser y franjas no irradiadas. El período de los patrones viene dado por la longitud de onda y el ángulo de interferencia, siguiendo la relación 4.3.

Se realiza un estudio sistemático sobre la fabricación de patrones ordenados en una dimensión sobre las dos tipos de capas de SiP analizadas con anterioridad. Primero, se estudia la importancia de la porosidad a la hora de formar las estructuras unidimensionales. Posteriormente, se desarrollan estudios relacionados con los parámetros del láser tanto en número de pulsos, como en la fluencia del láser. Finalmente, se comprueba la versatilidad de la técnica para determinar el periodo de los patrones.

a) Influencia de la porosidad

En un primer estudio, se realizan varias irradiaciones sobre ambos tipos de capa estudiadas, SiP-BP y SiP-AP, para obtener una comparación en función de la porosidad de la capa. Para ello, se fija la fluencia del láser en 43 mJ/cm^2 y el periodo de las estructuras unidimensionales en $6.3 \mu\text{m}$, a partir del sistema telescópico de lentes.

En la figura 4.13, se muestra la morfología de los patrones formados tras exponer a un pulso láser las superficies de SiP-BP y SiP-AP. Se puede observar que para ambas porosidades se forman patrones compuestos por franjas irradiadas y franjas no irradiadas. El periodo de las franjas es cercano a $6.3 \mu\text{m}$ en ambas muestras. Sin embargo, en las superficies de alta porosidad SiP-AP, se ha provocado una doble interferencia. Así, existen franjas irradiadas con mayor intensidad y franjas irradiadas con menor intensidad, alternándose unas y otras. Este comportamiento se debe a una alineación no óptima en la interferencia de los haces. La dificultad a la hora de focalizar la interferencia láser se debe en gran medida al denominado Efecto Talbot [23]. Brevemente, este efecto consiste en la formación de autoimágenes del objeto a distancias periódicas tras iluminar una red de difracción con ondas planas. En las irradiaciones realizadas, estas distancias son de micras, de ahí la dificultad a la hora de focalizar la interferencia.

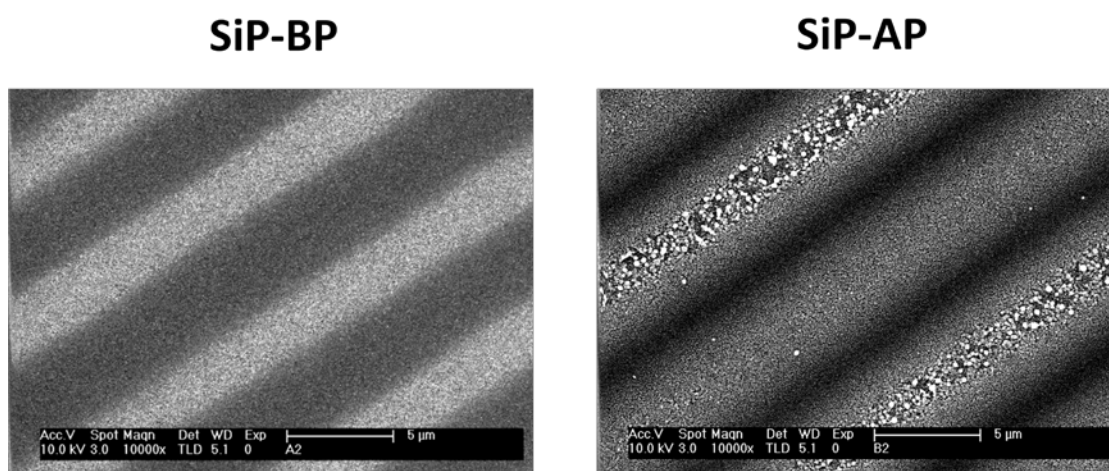


Figura 4.13. Imágenes de los patrones irradiados a una fluencia láser de 43 mJ/cm^2 tras un pulso, sobre capas de baja porosidad **SiP-BP**; y alta porosidad **SiP-AP**.

La morfología de las franjas irradiadas se muestra en la figura 4.14. En las capas SiP-BP, las franjas irradiadas contienen menor densidad de poros. A su vez, el tamaño de los poros aumenta con respecto a su formación. La irradiación láser provoca centros localizados de calor en la superficie del SiP formando la morfología obtenida. Por un lado, la disminución en la densidad de poro se debe al proceso de enfriamiento de las zonas fundidas por la irradiación. Tras la irradiación, las partes fundidas de la capa se enfrían rápidamente agrupándose entre sí, formando zonas de silicio resolidificado que cubren la superficie de algunos de los poros. Por otro lado, el aumento del tamaño de los poros se atribuye a que la superficie de las paredes de los poros son los primeros centros de absorción de luz y, por tanto, las primeras zonas en fundirse. Al enfriarse, se resolidifican aumentando el tamaño del poro en la superficie.

En las películas de alta porosidad SiP-AP, la irradiación láser produce un mayor cambio morfológico. En las zonas irradiadas a menor intensidad se observan agregados de silicio de forma esférica que alcanzan los 100 nm de diámetro. La incidencia del láser ha provocado la fusión de suficiente cantidad de silicio, que al enfriarse se adhiere en forma de agregados. En las zonas irradiadas a mayor intensidad, los agregados aumentan en tamaño. Además, se observa una zona de transición entre las franjas irradiadas y las franjas no irradiadas. Estas zonas son producidas por la distribución de la intensidad debida a la interferencia láser. En dichas zonas, la intensidad aún no siendo máxima, es suficiente como para producir un cambio morfológico. La morfología de las zonas intermedias es similar a la de las franjas irradiadas para las capas SiP-BP.

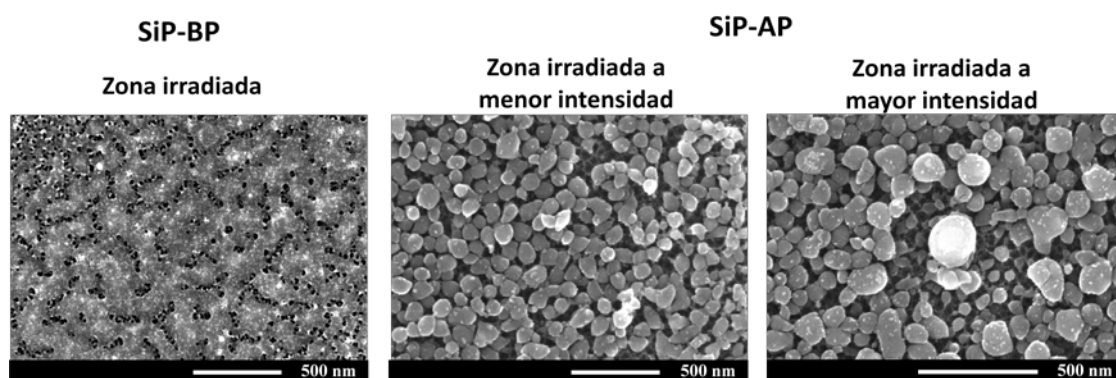


Figura 4.14. Imágenes de las franjas irradiadas de los patrones mostrados en las figuras 4.13.

Comparando los patrones formados en función de la porosidad de las capas, se pueden observar dos morfologías muy diferentes tras exponerlos a la radiación láser. Primero, hay que destacar que aunque la fluencia del láser fue la misma para las irradiaciones en ambas capas, la doble interferencia producida en las capas de SiP-AP hace que la distribución de intensidad de luz en la muestra no fuese la misma. Sin embargo, dado que la intensidad máxima será algo superior a $4I_0$ en las zonas irradiadas a mayor intensidad y, en las zonas irradiadas a menor intensidad, algo menor a $4I_0$, no es posible extraer una información cuantitativa pero sí cualitativa.

En las películas SiP-AP, la irradiación láser ha producido un mayor cambio morfológico en la capa en comparación con las capas de baja porosidad (SiP-BP). Esto se debe a dos factores fundamentalmente. Por un lado, la absorción de fotones a 193 nm es mayor en el caso de las capas SiP-AP. Por otro lado, la conductividad térmica de las capas de SiP disminuye con el aumento en porosidad [24-25]. En este caso, la baja conductividad térmica de las capas de mayor porosidad favorece el aumento de temperatura en las zonas irradiadas, alcanzando el punto de fusión en los centros localizados de calor en menor tiempo que las capas de menor porosidad.

En las franjas no irradiadas, la capa permanece prácticamente inalterada, aunque algunos de los agregados de silicio formados en las zonas irradiadas han sido difundidos a estas franjas.

Se estudian los patrones irradiados de manera transversal para determinar si las modificaciones eran sólo superficiales o se había eliminado parte del material mediante ablación. En la figura 4.15, se muestran diversas imágenes de la sección transversal de las irradiaciones realizadas sobre la muestra de alta porosidad, en la cual la irradiación láser supuso un mayor cambio morfológico. En las películas de baja porosidad, los patrones son prácticamente superficiales.

Como se puede observar en dicha figura, las irradiaciones realizadas sobre las capas de alta porosidad SiP-AP exhiben patrones en profundidad. El patrón posee una forma sinusoidal en profundidad, debida a la distribución de la intensidad láser. En la parte irradiada a mayor intensidad, la capa porosa se ha reducido a un espesor de unos 250 nm. De los 500 nm de la capa antes de irradiar, en las zonas irradiadas se pueden observar unos 250 nm de capa de SiP inalterados. Sobre ella, agregados esféricos de Si

aparecen en la superficie, con un diámetro medio en torno a 70 nm. Algunos de los agregados también aparecen en las crestas de la capa, que son las superficies de las zonas no irradiadas. Este desplazamiento de los agregados es atribuido a las fuerzas de difusión hacia zonas más frías [26]. No se aprecian diferencias en profundidad entre las zonas irradiadas a menor y mayor intensidad.

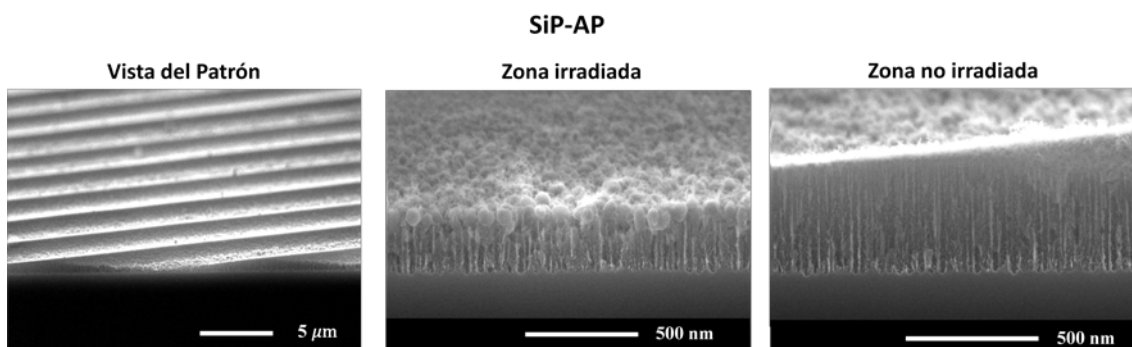


Figura 4.15. Imágenes de la sección transversal del patrón formado sobre la muestra SiP-AP de la figura 4.13.

Se analizaron los patrones producidos por FTIR con el objetivo de determinar la composición de los agregados. En la figura 4.16, se muestran los espectros experimentales obtenidos para la capa de baja porosidad. Se observa como prácticamente no varía el espectro tras la formación del patrón, tan sólo un pequeño desplazamiento de la interferencia es apreciable.

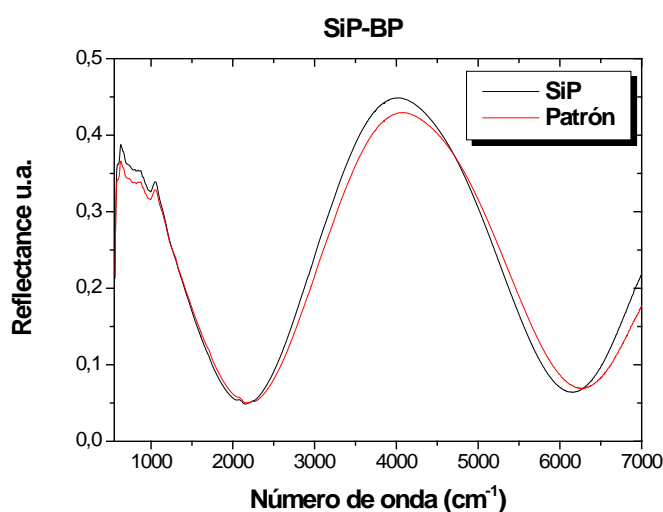


Figura 4.16. Espectros de FTIR obtenidos sobre la lámina de SiP-BP y sobre el patrón fabricado sobre ella, mostrado en la figura 4.13.

Sin embargo, los espectros experimentales correspondientes al patrón fabricado en la película de alta porosidad (figura 4.17) muestran un claro cambio. Se observa cómo la morfología del patrón cambia la interferencia de la capa, debido al cambio provocado por la formación del patrón en profundidad. Además, se observa una variación en los picos de absorción producido por los enlaces Si-O-Si ($1050\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$) y Si-H_x (2100 cm^{-1}). Tras la irradiación láser (patrón), por un lado la contribución de la absorción por parte de los enlaces Si-O-Si se reduce, confirmando que los agregados son de silicio y no de óxido de silicio. Por otra parte, la absorción por parte de los enlaces superficiales Si-H_x se hace prácticamente nula, debido a que los agregados de Si se forman con los restos de la capa de SiP fundida.

Con el objeto de confirmar que los agregados formados tras la irradiación son de silicio y no de óxido de silicio, como se ha reportado en otras ocasiones al irradiar con un haz láser el SiP [27-29], se sumergieron los patrones en disoluciones de HF. Tras retirarlos, se observaron de nuevo los patrones por SEM sin encontrarse ninguna diferencia, ni en cantidad de agregados, ni en la forma o tamaño de los mismos.

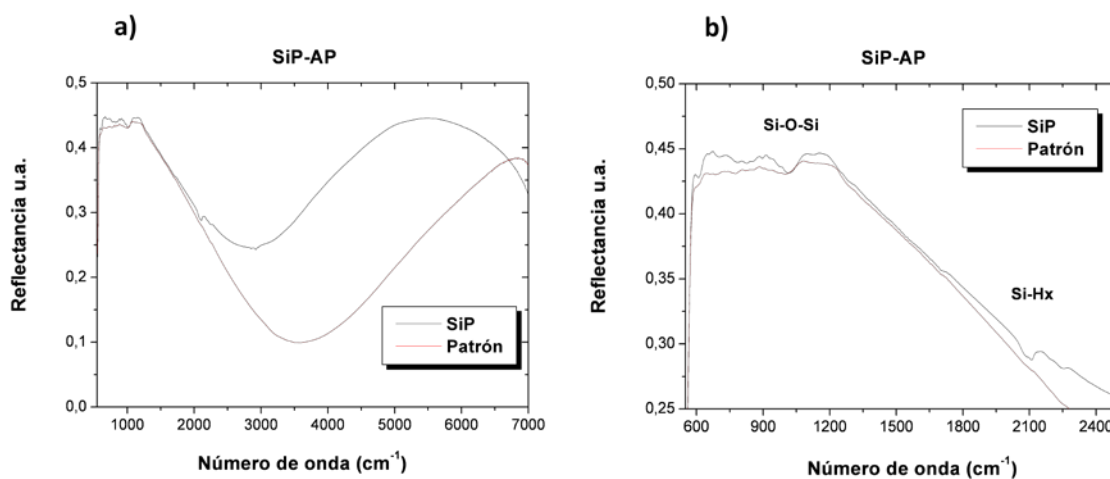


Figura 4.17. a) Espectro de FTIR obtenido sobre la capa de SiP-AP y sobre el patrón fabricado en ella mostrado en la figura 4.14. b) Detalle del espectro anterior entre 550 y 2500 cm^{-1} .

b) Influencia del número de pulsos

Se estudia la influencia en la morfología de los patrones con el número de pulsos láser con los que se irradia la muestra. Para ello, se fija la fluencia del haz láser en 43

mJ/cm^2 , se focaliza con el sistema de lentes para formar patrones de $6.3 \mu\text{m}$ como en el apartado anterior y se irradian con 10 pulsos del haz láser los dos tipos de capas de SiP estudiadas. En la figura 4.18, se muestran los patrones formados en cada una de las capas. Se observan patrones unidimensionales de periodo próximo a $6.3 \mu\text{m}$, basados en franjas irradiadas y no irradiadas, como ocurriese tras un pulso del haz. Además, en la muestra de alta porosidad SiP-AP, se ha producido una doble interferencia debida a una falta de alineación del sistema experimental, un efecto que se discutió en el apartado anterior.

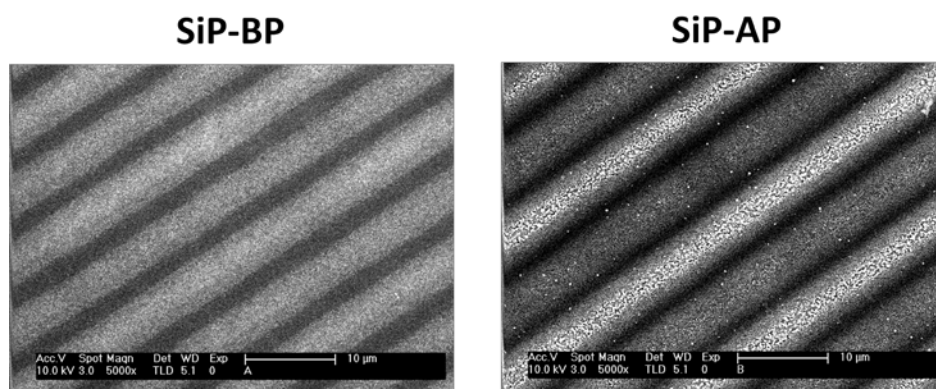


Figura 4.19. Imágenes de los patrones irradiados a una fluencia láser de $43 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ tras 10 pulsos láser, sobre capas SiP-AP y SiP-BP.

En la figura 4.19, se comparan las zonas irradiadas para ambos tipos de capa. Debido a la doble interferencia provocada al irradiar la película SiP-AP, se muestran las franjas irradiadas a mayor y menor intensidad. Tras exponer la capa de SiP-BP a 10 pulsos láser, las zonas de silicio fundido aumentan en comparación con las zonas irradiadas tras un pulso (figura 4.14), reduciendo la densidad de poros. Además, se empiezan a formar pequeños agregados de Si como los obtenidos anteriormente en las capas de alta porosidad.

Tras 10 pulsos láser, las zonas irradiadas para las capas de mayor porosidad SiP-AP contienen en su totalidad agregados esféricos de silicio encima de la superficie del SiP, impidiendo observar la superficie de la capa porosa. El tamaño de los agregados de silicio aumenta en comparación a los formados tras un pulso láser. En las zonas irradiadas a mayor energía llegan a alcanzar los 250 nm de diámetro.

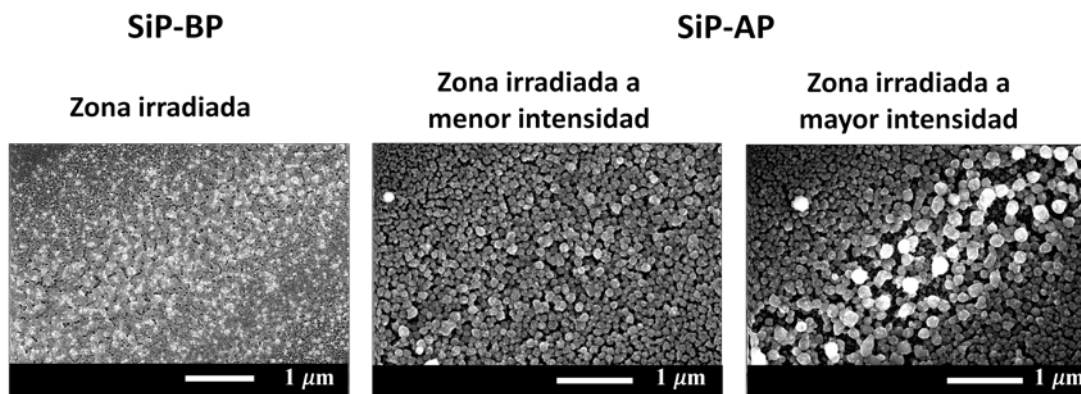


Figura 4.19. Imágenes de las zonas irradiadas de los patrones de la figura 4.18.

La morfología obtenida al incrementar el número de pulsos se atribuye al inicio de un nuevo proceso de irradiación con el nuevo pulso del láser. Es decir, se estima que el tiempo transcurrido entre los diferentes pulsos del haz (típicamente de segundos) es suficiente para que las zonas de silicio fundidas o los agregados de silicio formados en el pulso anterior, se enfríen. De este modo, la energía absorbida del nuevo pulso del haz tiene que fundir de nuevo las zonas fundidas de silicio o los aglomerados formados en el pulso anterior. Una vez fundida las zonas anteriores, se inicia de nuevo el proceso de fusión de la capa porosa. Al finalizar el pulso, las zonas fundidas y a alta temperatura empiezan a enfriarse, provocando la formación de aglomerados de silicio de mayor tamaño, debido a que existe mayor cantidad de silicio fundido.

Al igual que se hiciese con un pulso láser, se estudiaron los patrones irradiados de manera transversal tras exponer la capa SiP-AP a 10 pulsos láser. En la figura 4.20, se muestran diversas imágenes de la sección transversal de las irradiaciones realizadas a la muestra de alta porosidad. Se puede observar patrones en profundidad de forma sinusoidal, al igual que en el apartado anterior. Además, no se observa una diferencia entre las franjas irradiadas con menor y mayor intensidad.

Tras 10 pulsos, en las zonas más irradiadas de la capa porosa, quedan intactos unos 150 nm de capa y sobre ella los agregados de silicio. El diámetro medio de los agregados en la superficie es de alrededor de 95 nm. En las crestas del patrón, que son las zonas no irradiadas o irradiadas a menor intensidad, también aparecen agregados de silicio, debido a la difusión hacia zonas más frías.

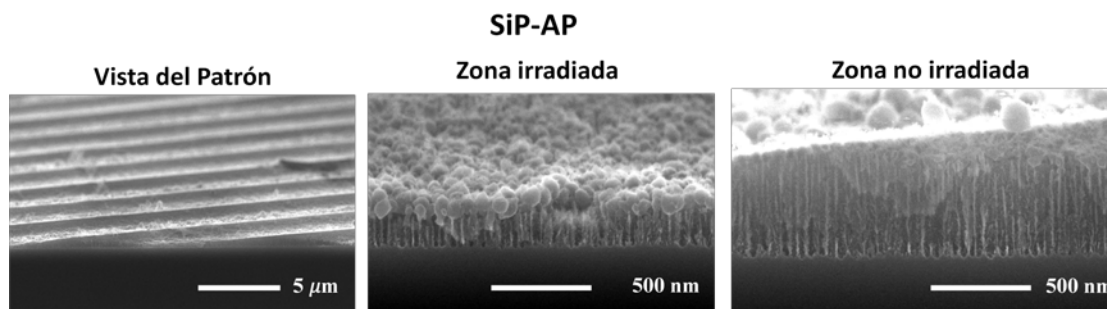


Figura 4.20. Imágenes de la sección transversal de las irradiaciones realizadas en las capas de SiP-AP. Para las irradiaciones de realizadas a 10 pulsos, se muestran de izquierda a derecha, la vista del patrón, zoom en las zonas irradiadas a mayor intensidad y zoom sobre las zonas no irradiadas.

En comparación con los patrones formados en un pulso láser, a medida que se aumenta el número de pulsos, la energía transferida a la superficie es capaz de fundir los aglomerados formados en los pulsos anteriores, y parte de la capa porosa donde se sostienen los agregados. A pesar de ello, a medida que se aumenta la cantidad de agregados de silicio, necesitan mayor energía láser para fundirse. Por ello, la capa porosa tan sólo se ve reducida en 100 nm desde el primer pulso hasta el último.

c) Estudio variando la fluencia del láser

Con el objetivo de estudiar el efecto de la fluencia del láser en la fabricación de patrones ordenados sobre SiP, se realizaron diversas irradiaciones variando la fluencia del haz incidente, mediante el cambio de la potencia de descarga del excímero. Las irradiaciones se realizaron fijando el mismo sistema telescópico de lentes utilizado en los apartados anteriores, para obtener el mismo tipo de periodicidad. Dicho estudio se realiza sobre capas de SiP-AP, en las cuales se observó previamente que se formaban patrones en profundidad. Para ser capaces de lograr llegar al substrato de silicio, de fabrican capas de SiP con un espesor de 250 nm. Para ello, el silicio se ataca electroquímicamente a una densidad de corriente de 80 mA/cm^2 durante 5 segundos.

En la figura 4.21, se muestran los patrones obtenidos a seis fluencias de haz diferentes. A medida que se reduce la fluencia del láser, los patrones se van haciendo menos visibles. Para una fluencia de 5.6 mJ/cm^2 , apenas son visibles las zonas irradiadas. Se puede comprobar que a medida que se incrementa la fluencia del haz, las

zonas irradiadas aumentan en tamaño. Este comportamiento se atribuye a que con el aumento de la fluencia del haz, no sólo se producen deformaciones en la morfología de la capas en las zonas en las que la intensidad de luz es máxima. También para menores intensidades se absorbe la suficiente energía para derretir la capa porosa, como se observó previamente en las secciones transversales.

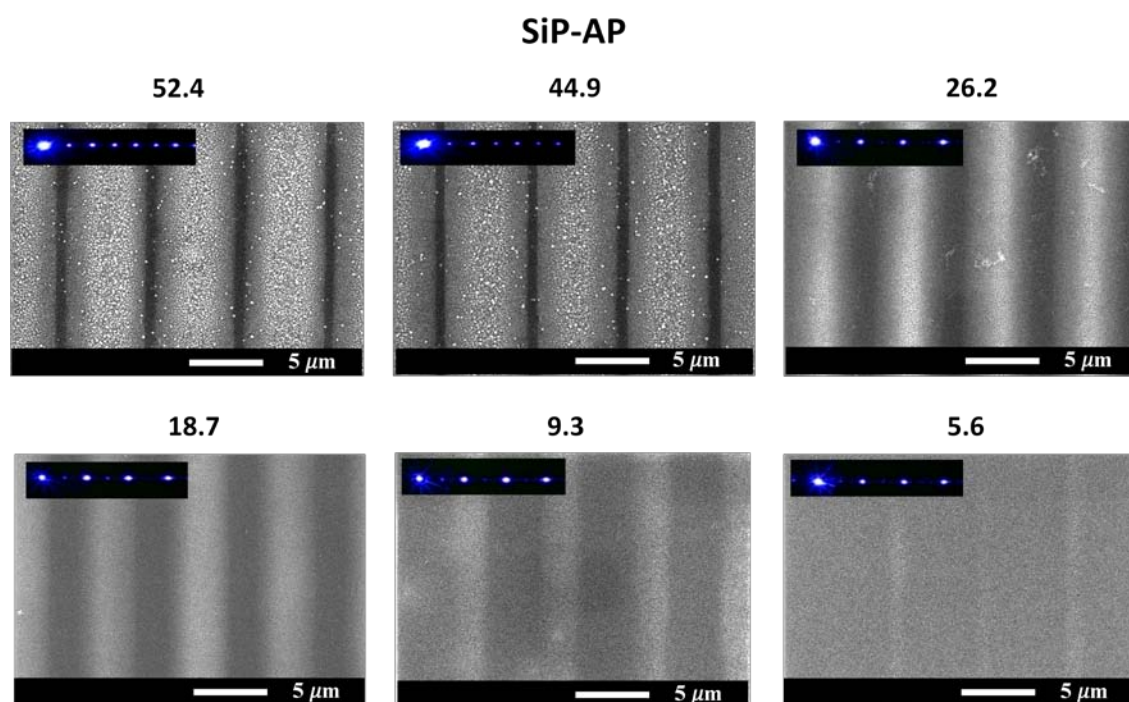


Figura 4.21. Imágenes de los patrones formados por la interferencia láser UV directa sobre capas de SiP-AP, para diferentes fluencias láser dadas en mJ/cm^2 .

Fijándose en la morfología de las franjas irradiadas a diferentes fluencias (figura 4.22) se puede ver la evolución de los agregados de silicio formados. Para muy baja fluencia ($5.6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$), la capa irradiada está prácticamente inalterada, tan sólo un pequeño aumento en el tamaño medio de los poros es apreciable. A medida que se aumenta la fluencia, el tamaño de los poros se incrementa de manera notable ($9.3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$). Este aumento en el tamaño medio de los poros es atribuido a que las paredes superficiales de los poros, son los primeros centros de absorción de luz y, por tanto, los primeros en fundirse, como se señaló anteriormente. Al enfriarse, se resolidifican tapando algunos de los poros en la superficie pero aumentando el tamaño de los mismos. Además, no se produjo ningún efecto apreciable en profundidad.

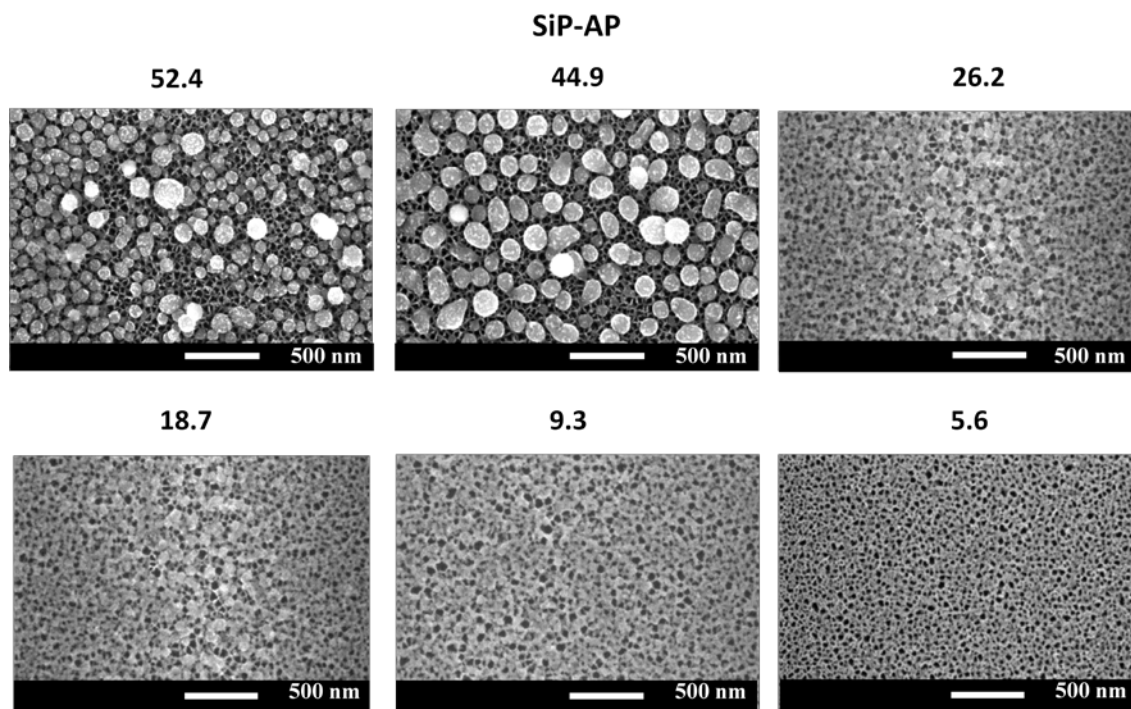


Figura 4.22. *Imágenes las franjas irradiadas sobre superficies de SiP-AP para diferentes fluencias de haz láser dadas en mJ/cm^2 .*

Con el aumento progresivo de la fluencia del láser (18.7-26.2 mJ/cm^2), la absorción de energía aumenta, incrementando los nanocristales fundidos de las paredes de los poros. En la superficie más irradiada, la parte fundida de la capa incrementa de tal modo que se empiezan a ver aglomeraciones de silicio que tapan los poros superficiales. Además, a partir de esta fluencia, comienza a producirse un efecto en profundidad. Con mayor fluencia de haz (44.9 mJ/cm^2), el calor disipado es capaz de fundir gran parte de la capa. Toda la parte fundida durante la irradiación láser se recupera en forma de aglomerados esféricos de silicio, que se aprecian encima de la matriz no afectada. A mayor fluencia (52.4 mJ/cm^2), mayor es la parte de matriz fundida durante la exposición a la interferencia, dando lugar a una mayor densidad de agregados de silicio y a un aumento en su tamaño.

En la figura 4.23, se muestra la sección transversal del patrón formado a una fluencia de 44.9 mJ/cm^2 . Se puede observar la periodicidad del patrón junto con la morfología sinusoidal del mismo, debido a la distribución de la intensidad en la interferencia.

44.9

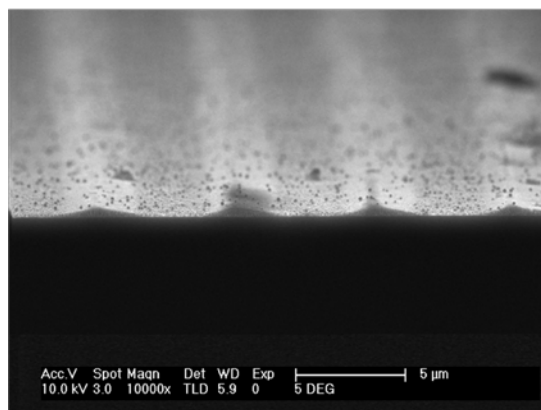


Figura 4.23. Vista transversal del patrón unidimensional formado a una fluencia de 44.9 mJ/cm^2 .

Observando en detalle la morfología transversal de las zonas irradiadas y no irradiadas (figura 4.24), se puede observar claramente la distribución sinusoidal de la intensidad previamente mostrada. En las zonas no irradiadas (a), la morfología de las capas de SiP permanece prácticamente inalterada. Tan sólo se observan restos de los agregados formados en las zonas irradiadas, que se han desplazado hacia estas zonas no irradiadas. A medida que nos desplazamos hacia las zonas irradiadas (b), se observa cómo el espesor de la capa de SiP se reduce gradualmente hasta llegar prácticamente al sustrato, como resultado de la formación de los agregados de silicio. En las zonas más irradiadas (c), se ha fundido toda la capa porosa, formando agregados de silicio sobre el sustrato de silicio cristalino. La distribución de tamaños de los agregados de silicio obtenidos tras la irradiación es amplia, llegando a encontrarse partículas de un diámetro que oscila entre los 50 y los 250 nm.

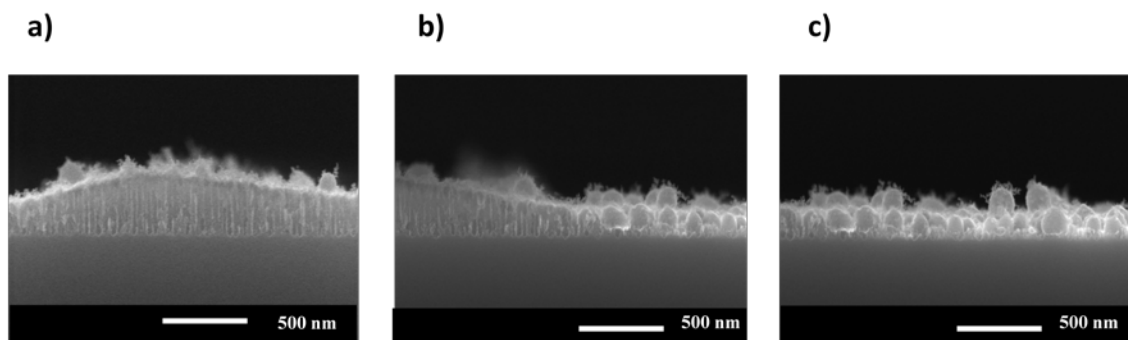


Figura 4.24. Vista transversal de las zonas no irradiadas (a), zona intermedia (b) y zona irradiada a mayor intensidad (c) del patrón formado a una fluencia de 44.9 mJ/cm^2 .

d) Estudio variando la periodicidad

Con el objetivo de estudiar la versatilidad de la técnica a la hora de fabricar patrones unidimensionales en SiP con diferente periodo, se realiza una serie de irradiaciones para distintas combinaciones telescópicas de lentes, es decir, diferente ángulo de interferencia, θ , entre los haces difractados. Las configuraciones telescópicas utilizadas dan lugar a distribuciones de intensidad con periodicidades de 400 nm, 1.7 μm , 6.3 μm , 8 μm y 31 μm .

En la figura 4.25, se muestran los patrones obtenidos sobre las capas de alta porosidad, SiP-AP. Se puede comprobar que la periodicidad de los patrones corresponde con los valores esperados. Con ello, se demuestra la versatilidad de la técnica para crear patrones en una dimensión en películas de SiP de alta porosidad, con un rango de periodicidad amplio, desde 400nm hasta más de 30 μm , simplemente variando la configuración del sistema telescópico utilizado, es decir, variando el ángulo de interferencia de los haces.

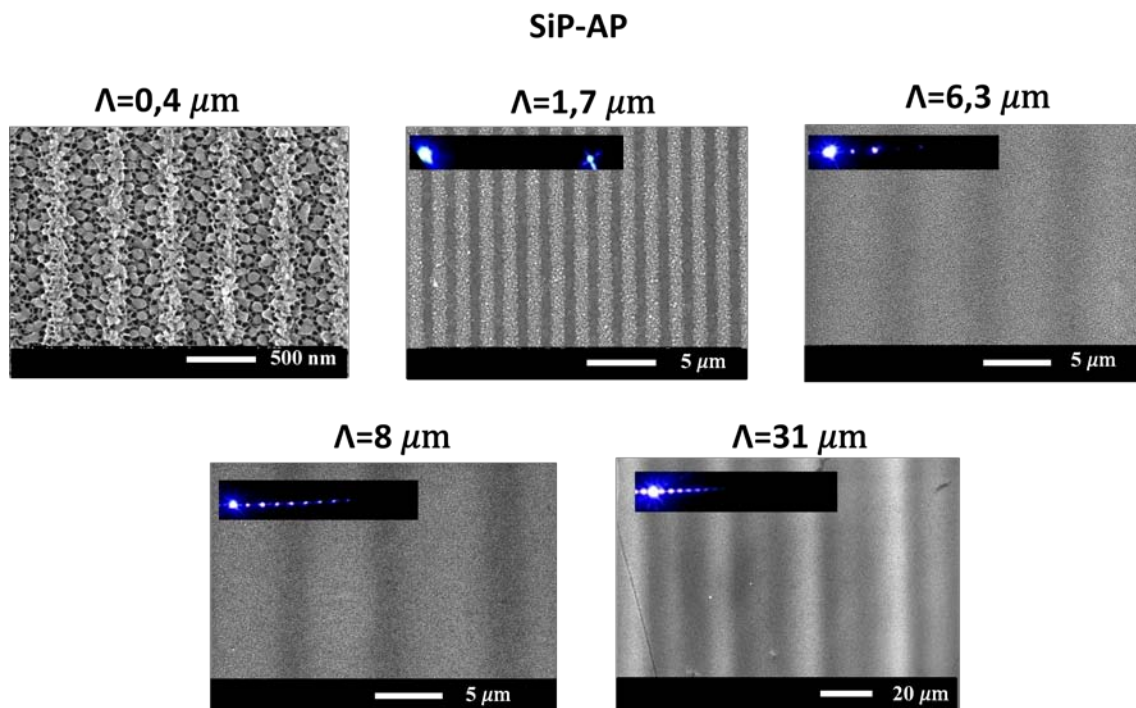


Figura 4.25. Imágenes de los patrones formados sobre capas SiP-AP, para diferentes configuraciones telescópicas, obteniéndose patrones de periodo Λ , de 400 nm, 1,7 μm , 6,3 μm , 8 μm y 31 μm .

Para todas las irradiaciones se utiliza una misma descarga del excímero. A pesar de ello, la fluencia del láser al incidir sobre la superficie del SiP es diferente para cada periodicidad, debido a que dependen de la configuración telescópica utilizada en cada caso. Por ello, la morfología de los patrones no es la misma para todas las periodicidades, debido en gran medida a la diferencia de fluencias láser. En la figura 4.26, se muestran las imágenes de las zonas irradiadas para las diferentes combinaciones de fluencias y ángulos de interferencia.

Para la menor periodicidad estudiada (400 nm), prácticamente toda la superficie se encuentra irradiada. En la parte irradiada a mayor intensidad, existe mayor número de agregados de silicio, los cuales se encuentran prácticamente unidos formando una hilera. En las zonas no irradiadas, también se observan agregados de silicio, debido a la difusión de calor en estas zonas. Este comportamiento se atribuye principalmente a la elevada fluencia utilizada para esta configuración, siendo próxima a los 250 mJ/cm^2 . Además, el periodo del patrón es lo suficientemente reducido para que la difusión de calor de las zonas irradiadas a las no irradiadas tome notable importancia.

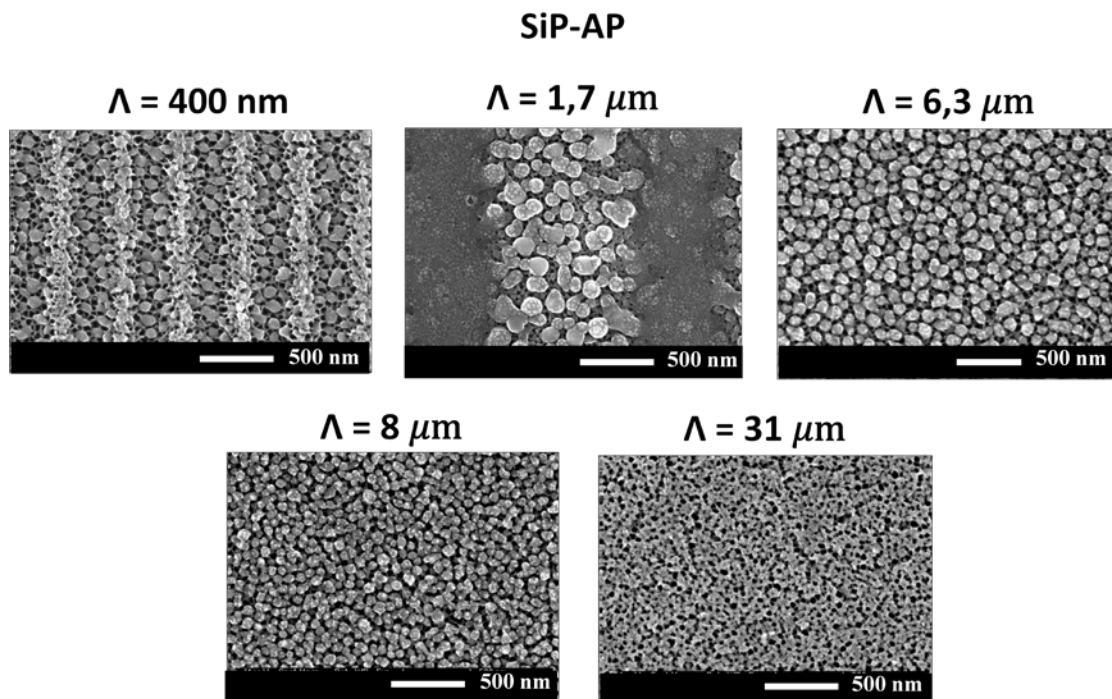


Figura 4.26. Imágenes de las zonas irradiadas a mayor energía de los patrones mostrados en la figura 4.25.

Con el aumento de la periodicidad del patrón, las zonas no irradiadas empiezan a diferenciarse, estando prácticamente inalteradas. En las zonas irradiadas, se siguen acumulando los agregados de silicio, observándose una disminución en el tamaño cuando se aumenta el periodo de 1.7 μm a 6.3 y 8 μm , también atribuida a la diferencia en la fluencia utilizada siendo de 200.5, 82.65 y 32.84 mJ/cm^2 , respectivamente. Al aumentar el periodo hasta 31 μm , la fluencia del haz disminuye hasta 10.55 mJ/cm^2 . En este patrón, no se han llegado a formar aglomerados de silicio en las zonas irradiadas, sino que se genera una morfología similar a la encontrada en las capas de SiP-BP, tras irradiar las muestras a 10 pulsos (figura 4.19).

4.4.2. PATRONES ORDENADOS EN DOS DIMENSIONES

La fabricación de patrones bidimensionales se realiza mediante el método de generador de difracción de retardo variable [30-31]. Dicho método requiere la alineación de dos máscaras de fase con un orientación relativa de 90° , para provocar la interferencia de cuatro haces (ver capítulo 2 apartado 2.4.4 para detalles experimentales). La distribución estacionaria de la intensidad resultante de la interferencia de los cuatro haces láseres viene dada por [32]:

$$I = c\varepsilon_0 \langle |\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 + \mathbf{E}_4|^2 \rangle ; \quad (4.4)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, ε_0 es la constante dieléctrica en el vacío y \mathbf{E}_i es el campo eléctrico de cada una de las ondas que interfieren. Dado el sistema experimental, la distribución de intensidad en la superficie de la muestra puede reducirse a:

$$I(\vec{r}) = 4I_0 \cdot \sum_{\substack{i \neq j \\ 1 \leq i, j \leq 4}} \cos^2\left(\frac{\delta_{i-j}}{2}\right) - 8I_0 ; \quad (4.5)$$

siendo I_0 la intensidad de haz láser y δ_{i-j} la diferencia de fase entre los haces i y j . La diferencia de fase entre los haces viene dada como la diferencia de camino óptico entre ellos más su diferencia en fase. La diferencia en fase entre haces difractados en la misma máscara de fase es nula. Mientras, la diferencia en fase entre los pares de haces

difractados en la primera y la segunda máscara, viene determinada por la distancia entre ambas máscaras. Por tanto, la diferencia de fase entre los haces i y j viene dada como:

$$\delta_{i-j} = \frac{2\pi \cdot (r_i - r_j)}{\lambda} + \Delta\Phi_{ij}; \quad (4.6)$$

donde la diferencia en fase, $\Delta\Phi_{ij}$, es nula para haces difractados en la misma máscara de fase.

a) Estudio en fluencia

Fijando la distancia entre las máscaras de fase en su mínimo posible, y utilizando el sistema telescópico de lentes que produce periodicidades unidimensionales de $6.3 \mu\text{m}$ para la interferencia de dos haces, se realizan varias irradiaciones a diferentes fluencias del láser sobre capas de SiP-AP, donde se señaló con anterioridad que la irradiación generaba patrones en profundidad. En la figura 4.27, se muestran la morfología de los patrones formados a distintas fluencias dadas en mJ/cm^2 .

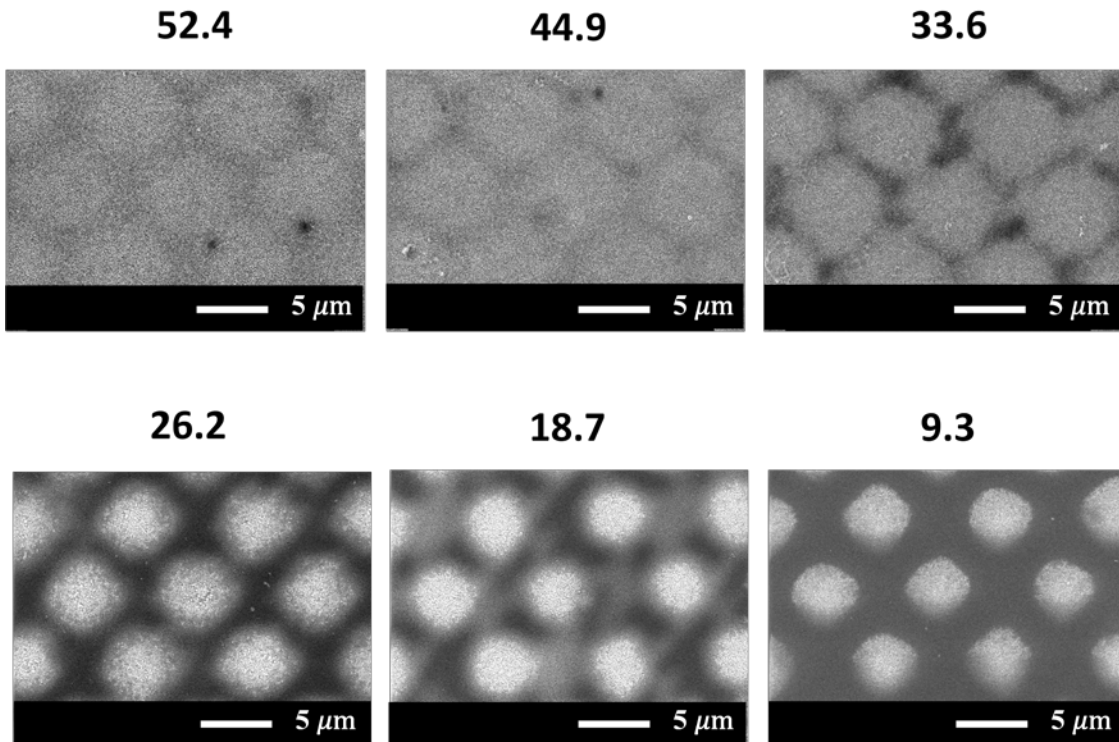


Figura 4.27. Imágenes de los patrones obtenidos tras irradiar capas de SiP-AP con la interferencia de cuatro haces a diferentes fluencias del láser, dadas en mJ/cm^2 .

Los patrones obtenidos mediante la interferencia de cuatro haces son redes hexagonales en 2D, con un parámetro de red próximo a $7\ \mu\text{m}$. A medida que aumentamos la energía del haz, las zonas irradiadas aumentan en tamaño. Para bajas fluencias (9.3-18.7), las zonas irradiadas forman motivos prácticamente circulares, y se encuentra una mayor separación entre las zonas irradiadas. Con el incremento de la fluencia del haz, las zonas irradiadas aumentan en tamaño y la forma circular comienza a transformarse en formas rómbicas.

Fijándose en la morfología de las zonas irradiadas (figura 4.28), se observa la misma evolución morfológica observada con los patrones unidimensionales. A medida que se aumenta la fluencia del haz, se empiezan a formar agregados esféricos de silicio de tamaño nanométrico. Sin embargo, en estas irradiaciones se consigue una evolución más rápida en la formación de los agregados de silicio. Es decir, para una misma fluencia, el tamaño medio de los agregados de silicio formados es mayor que para la interferencia de dos haces. Este comportamiento es atribuido a la diferencia en la distribución de intensidades máximas. Para el caso de cuatro haces, la intensidad máxima de la interferencia es mayor que para el caso de dos haces.

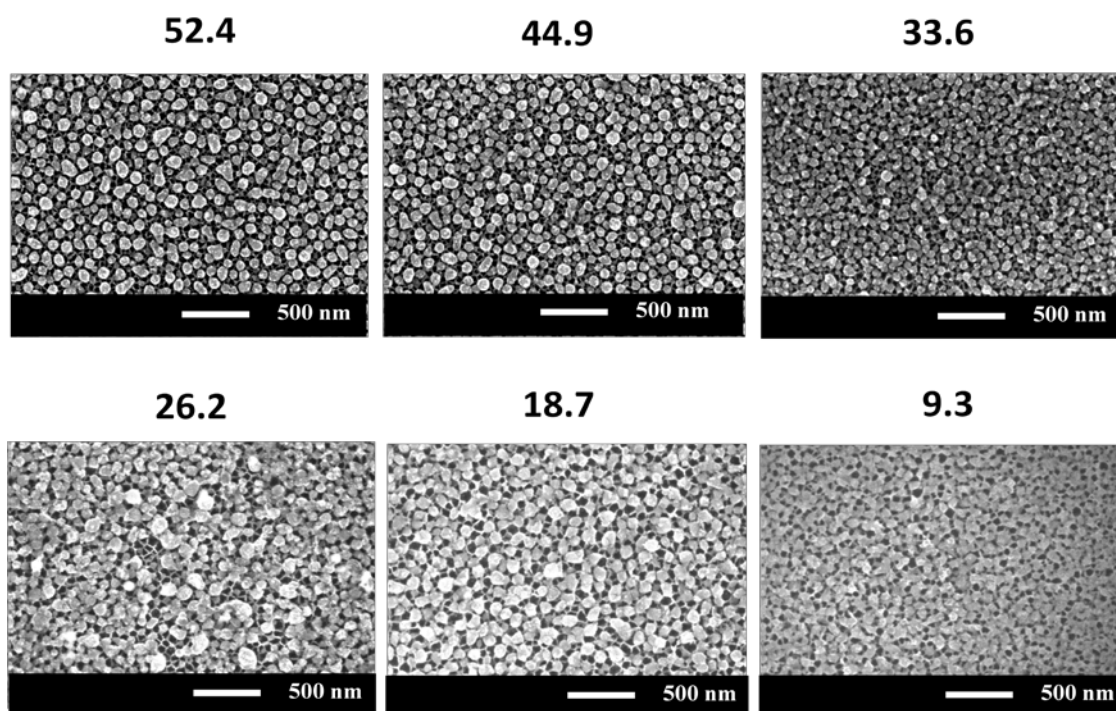


Figura 4.28. *Imágenes de la superficie de las zonas irradiadas de los patrones mostrados en la figura 4.27.*

4.4.3. APLICACIONES

a) Plataformas selectivamente biofuncionalizadas

La elevada superficie específica del SiP dota a las capas de una alta reactividad. Por ello, las propiedades físico-químicas del SiP se ven altamente influenciadas por su entorno, permitiendo el desarrollo de todo tipo de sensores [33-35]. Adicionalmente, los procesos de biofuncionalización dan la posibilidad de convertir el SiP en un material totalmente biocompatible [36-38].

La biofuncionalización del SiP ha sido intensamente estudiada, gracias a sus potenciales aplicaciones en biomedina [39-41]. Una de las posibles aplicaciones de los patrones ordenados fabricados en SiP, es la obtención de plataformas selectivamente biofuncionalizadas. Dichas plataformas podrían utilizarse como biosensores de difracción, plataformas selectivas de anclaje celular para el desarrollo de tejidos biológicos, etc.

Con el objetivo de obtener dichas plataformas, se fabrican capas de SiP y se biofuncionalizan con amino-propiltriethoxisilano (APTS), antes y después de exponer la muestra a la interferencia UV. Para biofuncionalizar la capa de SiP, primero se oxida químicamente mediante su inmersión en disoluciones de H_2O_2 durante 90 minutos. Tras la oxidación, la biofuncionalización se lleva a cabo mediante la inmersión de la capa en disoluciones de APTS en metanol seco a concentraciones de 2:1000 [41]. Como prueba de la eficiencia del proceso, en la figura 4.29 se muestran las imágenes obtenidas con el microscopio de fluorescencia de una muestra de SiP tras su formación y tras ser biofuncionalizada. Para observar la eficiencia de la biofuncionalización se usa isotiocianato de fluoresceína (FTIC). FTIC es una molécula fluorescente, la cual reacciona con los grupos amino unidos a la superficie del SiP, fruto del proceso de biofuncionalización. La emisión fluorescente se centra en 550 nm, por tanto, es observable con un filtro verde. La homogeneidad de la fluorescencia muestra la eficiencia del proceso de biofuncionalización.

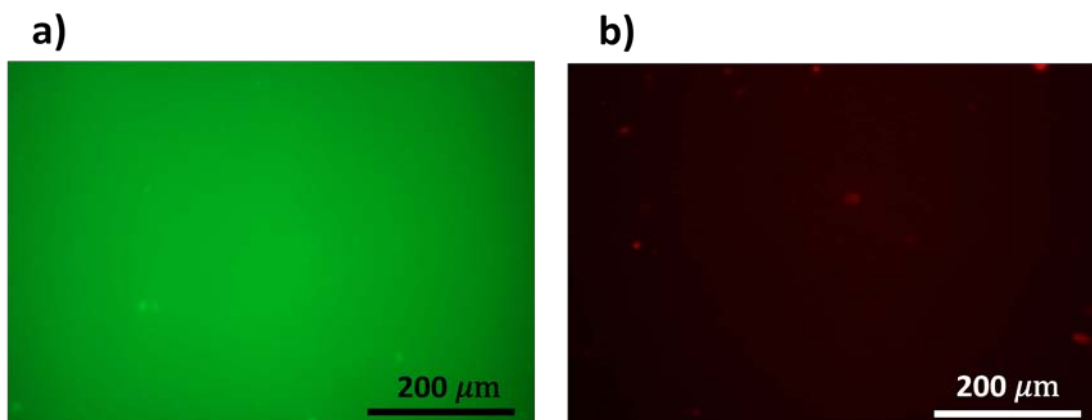


Figura 4.29. *Imágenes con el microscopio de fluorescencia de la superficie de la capa porosa a) biofuncionalizada con APTS y b) antes del proceso de funcionalización.*

Tras funcionalizar homogéneamente la superficie de las capas de SiP, se irradian patrones ordenados mediante la interferencia de dos haces. Las irradiaciones se llevaron a cabo con un periodo fijo de $6.3 \mu\text{m}$, para diferentes fluencias del haz. En la figura 4.30, se muestran las imágenes obtenidas por el microscopio de fluorescencia para dos fluencias de haz diferentes, dadas en mJ/cm^2 . Se puede comprobar que ambas superficies están biofuncionalizadas selectivamente alternando franjas biofuncionalizadas y sin funcionalizar. La irradiación UV ha reducido la eficacia de la biofuncionalización en las zonas irradiadas, eliminando los grupos amino superficiales. A medida que se aumenta la fluencia del haz, las franjas biofuncionalizadas disminuyen de espesor. Se ha comprobado anteriormente que con el incremento de la fluencia del haz, incrementaba el espesor de las franjas afectadas por la irradiación. En este caso, al aumentar la fluencia del haz, aumentan las zonas cuya intensidad es suficiente para alterar la funcionalización.

Una vez demostrada la posibilidad de fabricar superficies biofuncionalizadas selectivamente tras irradiar las capas de SiP previamente funcionalizadas, se estudia otra posible opción; realizar los procesos de biofuncionalización una vez fabricados los patrones de SiP por interferencia láser UV. De este modo, se eliminarían las alteraciones que se pudiesen provocar en las zonas biofuncionalizadas sin irradiar. Adicionalmente, se podría comparar la biocompatibilidad del SiP y de las zonas fundidas de silicio o los aglomerados formados en el proceso de irradiación. Para ello, tras la formación de la capa de SiP, se realiza la irradiación láser. Seguidamente, se somete el patrón a los procesos de biofuncionalización descritos previamente. La

sucesión de procesos debe ser lo más rápida posible, debido a que la eficiencia de la homogeneidad de la biofuncionalización mediante este método depende en gran medida de la reactividad química de las capas de SiP [42-43].

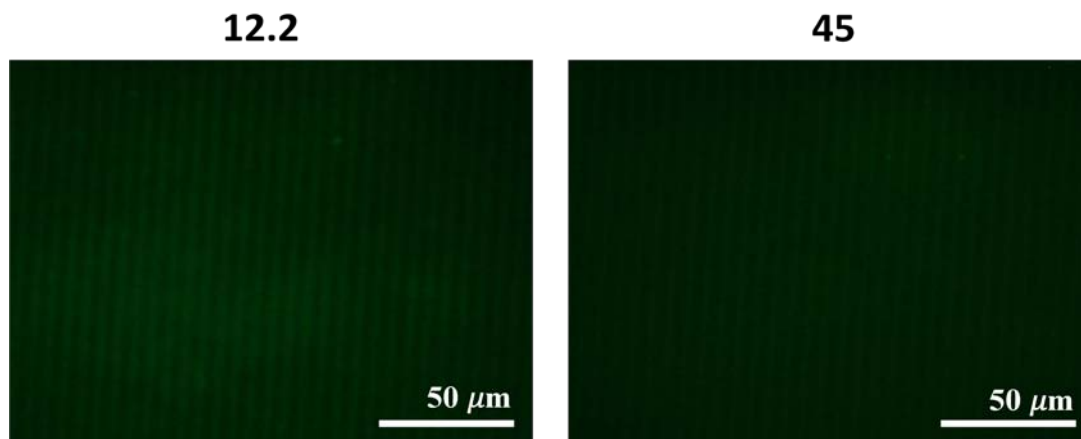


Figura 4.30. Imágenes de fluorescencia con un filtro verde (550 nm) para las irradiaciones realizadas sobre las superficies de SiP biofuncionalizado a dos fluencias de haz diferentes: 12.2 y 45 mJ/cm².

En la figura 4.31, se muestran las imágenes de fluorescencia tras la biofuncionalización con APTS de los patrones fabricados, a dos fluencias de haz distintas: 22.5 y 45 mJ/cm². En este caso, al aumentar la fluencia del haz, aumenta la zona irradiada y transformada en aglomerados de silicio, disminuyendo la zona inalterada de SiP. Para una fluencia de 45 mJ/cm², la morfología del patrón antes de la irradiación es similar a la mostrada en las figuras 4.21 y 4.22. Observando la imagen de la biofuncionalización, se puede concluir que las zonas biofuncionalizadas son las crestas de SiP de los patrones, es decir, las zonas sin irradiar, dado que la anchura de estas zonas es menor que la de las zonas irradiadas. Para fluencias menores (22.5 mJ/cm²), la morfología del patrón se basa en franjas irradiadas y zonas de SiP sin alterar con prácticamente el mismo espesor. Sin embargo, no se consiguen formar nanopartículas de silicio a tan baja fluencia, como ha quedado demostrado en los apartados anteriores. Tras biofuncionalizar el patrón, se observan franjas biofuncionalizadas de mayor espesor que las no biofuncionalizadas. Este comportamiento se atribuye a que no sólo la superficie de SiP sin irradiar ha sido eficientemente biofuncionalizada. También las superficies fundidas a menor intensidad son funcionalizadas, formando franjas biofuncionalizadas de tamaño superior al de las franjas de SiP sin irradiar.

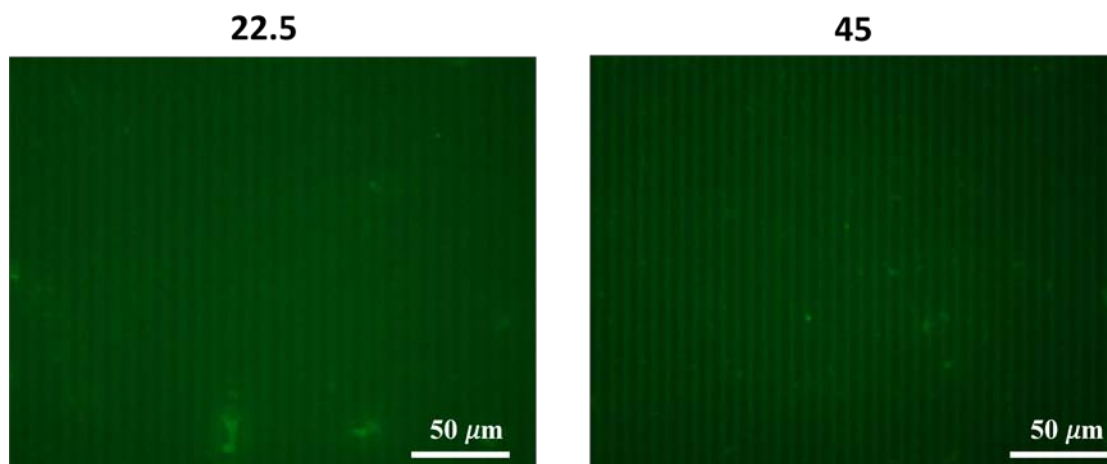


Figura 4.31. *Imágenes de fluorescencia de la biofuncionalización con APTS de los patrones de SiP formados a dos fluencias de haz diferentes: 22.5 y 45 mJ/cm².*

b) Plataformas para el estudio celular

Una vez demostrada la posibilidad de obtener superficies biofuncionalizadas selectivamente, se realiza un estudio para su implementación como plataformas para el estudio celular. La fabricación de patrones estructurados en diferentes materiales utilizados como plataformas para el estudio celular, ha aumentado intensamente en los últimos años, debido a su facilidad para analizar la proliferación y el comportamiento de las células [44]. Se han utilizado patrones en una dimensión para el estudio de la morfología celular, de su migración y su conducta [45]. En el caso de SiP, se ha comprobado su biocompatibilidad para convertirse en un sustrato apropiado para el cultivo in vitro de diferentes líneas celulares [46-47]. Se ha demostrado la eficiencia de patrones unidimensionales que alternan superficies de SiP y silicio cristalino para el estudio de cultivos celulares in vitro [48-49]. Sin embargo, la fabricación de dichos patrones requiere de técnicas complejas de implantación de iones en comparación con los patrones producidos por interferencia láser UV.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de las células en este tipo de patrones, se realizan cultivos de células mesenquimales humanas (CMHs) de la médula ósea de donantes adultos en colaboración con el *Departamento de Biología Molecular* de la *Universidad Autónoma de Madrid*. Los cultivos celulares se realizaron sobre capas de SiP-AP con patrones unidimensionales de distintas periodicidades. En concreto,

sobre patrones de $\Lambda = 1.7, 6.3$ y $31 \mu\text{m}$ de periodo, cuya morfología se ha mostrado anteriormente en las figuras 4.25 y 4.26.

Tras fabricar los patrones con la interferencia láser UV, y antes de realizar el cultivo celular, una de las superficies es biofuncionalizada mediante la evaporación de una capa de alilamina sobre los patrones irradiados. Se ha demostrado que la alilamina es una eficiente biomolécula para la funcionalización de sustratos de silicio y la eficiente adhesión celular en estas superficies [50-51]. La formación de películas de alilamina se lleva a cabo mediante deposición química en fase vapor. En este caso, la biofuncionalización se realiza sobre toda la superficie, es decir, tanto en las zonas irradiadas como en las no irradiadas, para comprobar la adhesión celular en ambas zonas. Con el objetivo de testar la eficacia de las estructuras formadas para la proliferación celular, se realiza un estudio comparativo sobre el comportamiento de las células en los patrones irradiados biofuncionalizados y sin funcionalizar.

Para poder observar los cultivos celulares y analizar la adhesión de las células sobre los patrones fabricados, los núcleos de las células se tiñen de azul. Dichos núcleos contienen la mayor parte del material genético celular, y su función principal es mantener la integridad de dichos genes y controlar las principales actividades celulares. Por otro lado, parte de los filamentos del citoesqueleto celular son teñidos de verde y rojo. En particular, los microtúbulos del citoesqueleto se tiñen de rojo y los filamentos de actina de verde. El citoesqueleto de la célula lo componen una serie de filamentos cuya función principal es la organización de las células en el espacio y su interacción con el medio que lo rodea. Se pueden distinguir tres tipos de filamentos: Los filamentos intermedios, que proporcionan resistencia y fuerza mecánica a la célula. Los filamentos microtubulares, que son de vital importancia en diversos procesos celulares tales como el transporte intracelular de sustancias o el movimiento de los orgánulos celulares. Y los filamentos de actina, encargados de determinar la forma de la superficie de la célula y necesarias para su locomoción [52].

En la figura 4.32, se muestran las imágenes de fluorescencia de los cultivos celulares sobre los patrones con menor periodicidad: $\Lambda = 1.7 \mu\text{m}$. En la parte superior, se encuentran las imágenes tomadas con un filtro azul de las muestras funcionalizadas con alilamina y sin funcionalizar. Se puede observar que en la muestra funcionalizada, los núcleos de las células (zonas brillantes de las imágenes obtenidas con el filtro azul) se

encuentran distribuidas en toda la superficie, y el patrón no altera su adhesión debido a la gran afinidad de las células a la alilamina. Sin embargo, en la muestra sin funcionalizar, se observa que las células muestran tendencia a situarse sobre las zonas de SiP sin alterar. De hecho, las células se agrupan alrededor del patrón irradiado. El SiP tiene mayor área específica y actividad química que los agregados de silicio formados tras la irradiación. Por tanto, las células son proclives a su adhesión en dichas zonas. Además, la periodicidad de los patrones es demasiado reducida ($1.7 \mu\text{m}$) en comparación con el tamaño de la célula ($20 \mu\text{m}$), por lo que el patrón no afecta el comportamiento de las células.

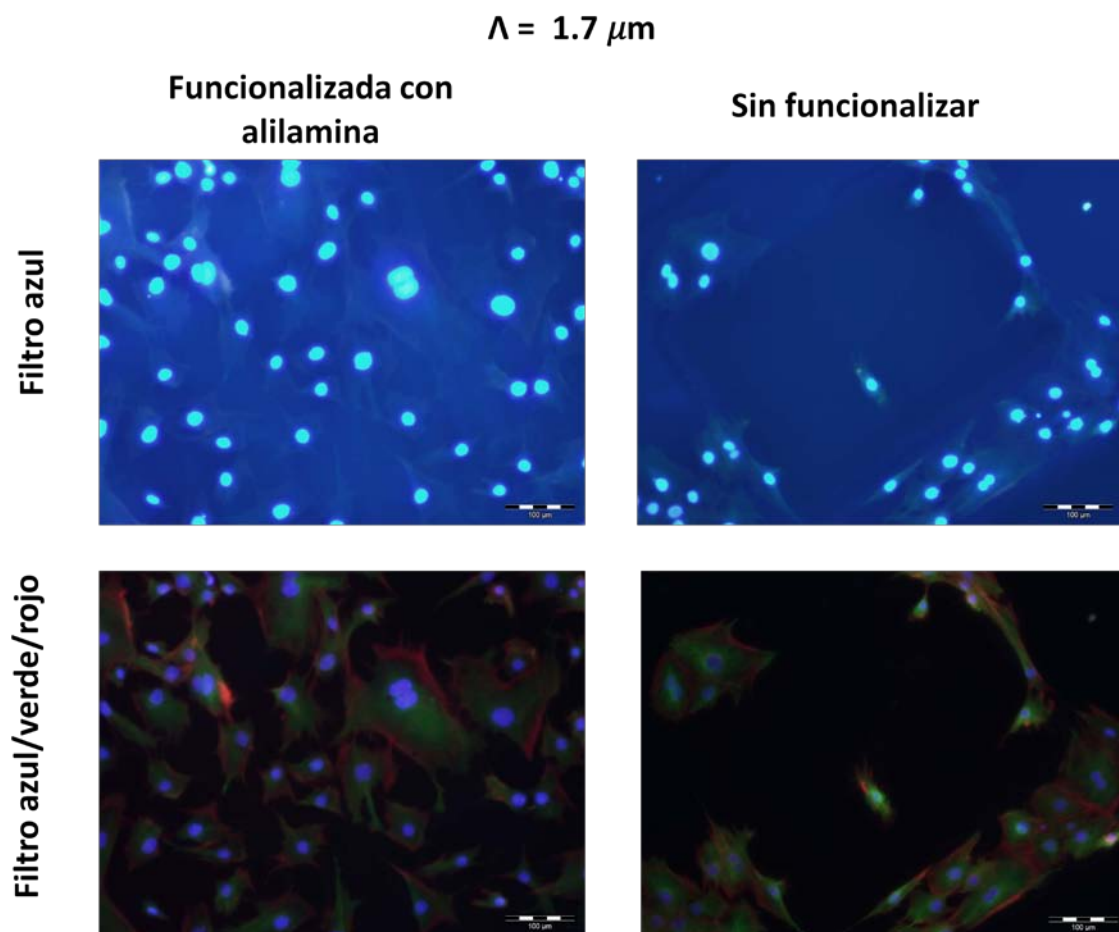


Figura 4.32. Imágenes de microscopía de fluorescencia de los cultivos celulares sobre los patrones formados con periodicidad $\Lambda=1.7 \mu\text{m}$, funcionalizados con alilamina (parte izquierda) y sin funcionalizar (parte derecha). En la parte superior, las imágenes tomadas sólo con el filtro azul. En la parte inferior, las imágenes superpuestas de los filtros azul, verde y rojo. La escala de todas las imágenes es de $100 \mu\text{m}$.

En las imágenes acopladas de los tres filtros, se puede observar que el citoesqueleto de las células tiene el mismo comportamiento que los núcleos. En la muestra biofuncionalizada, los citoesqueletos de las células se expanden sobre la totalidad de la muestra de la misma manera, sin ser alterada por el patrón. Mientras, en la muestra sin funcionalizar, los citoesqueletos de las células se distribuyen alrededor de los patrones. De hecho, se intuye que las células están interconectadas alrededor de las zonas irradiadas, como si los patrones formaran zonas prohibidas de adhesión, y las propias células se vieran forzadas a unirse en los espacios restantes.

Al aumentar la periodicidad de los patrones a $6.3\ \mu\text{m}$ (figura 4.33), el comportamiento de los núcleos celulares no varía prácticamente de la observada en los patrones de $1.7\ \mu\text{m}$. En el patrón biofuncionalizado, los núcleos prácticamente no se ven afectados por los patrones, como ocurriese anteriormente, y se encuentran distribuidos por toda la superficie. Por otro lado, en la muestra sin funcionalizar, las células siguen tendiendo a situarse sobre la capa de SiP sin alterar, y se agrupan en torno al patrón de una forma similar a la anterior.

Sin embargo, en las imágenes conjuntas de los tres filtros, en la superficie funcionalizada (imagen del extremo inferior izquierdo de la figura 4.33) se observa un acoplamiento del citoesqueleto de algunas células con el patrón. Se puede ver cómo los citoesqueletos se expanden en la dirección de los patrones, identificándose una dirección de propagación. Pero todavía la periodicidad del patrón es demasiado reducida en comparación con el tamaño de la célula para alterar su conducta.

Aumentando el periodo de los patrones hasta $31\ \mu\text{m}$, donde las franjas que forman el patrón son comparables al tamaño de las células, se puede estudiar con más detalle las conductas celulares en los patrones. En la figura 4.34, se muestran las imágenes de fluorescencia tomadas a los cultivos celulares realizados sobre este tipo de patrones.

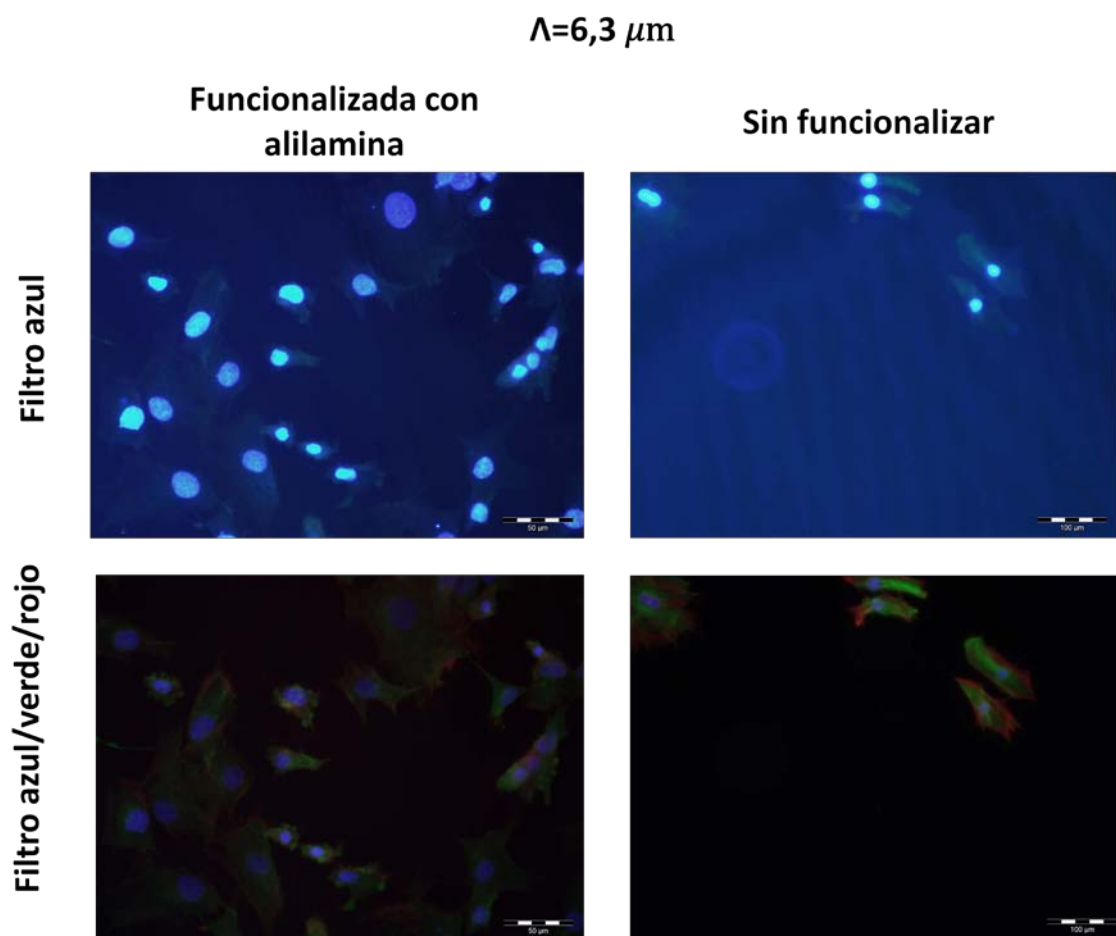


Figura 4.33. Imágenes de microscopía de fluorescencia de los cultivos celulares sobre los patrones de periodicidad $\Lambda=6,3 \mu\text{m}$, funcionalizados con alilamina (parte izquierda) y sin funcionalizar (parte derecha). En la parte superior, las imágenes tomadas sólo con el filtro azul. En la parte inferior, las imágenes superpuestas de los filtros azul, verde y rojo. La escala de las imágenes es de $50 \mu\text{m}$.

Se puede observar cómo en el patrón biofuncionalizado con alilamina, los núcleos de las células continúan expandiéndose por todo el patrón. Sin embargo, observando la imagen acoplada de los tres filtros, varios citoesqueletos de las células muestran una tendencia a alinearse en la dirección de los patrones. En la superficie sin funcionalizar, las zonas no irradiadas siguen siendo las zonas preferenciales para la adhesión celular. Sin embargo, algunas se han adherido en el patrón y se han alineado en la dirección marcada por el patrón. En ambas imágenes se observa cómo, tanto los núcleos de las células como la mayor parte de sus citoesqueletos, se encuentran estirados en las franjas irradiadas. Trabajos anteriores realizados en patrones compuestos por franjas de silicio cristalino y SiP, han demostrado la tendencia de las células a adherirse en las zonas de silicio cristalino. Este comportamiento fue atribuido a la menor rugosidad de dichas

zonas, la cual minimiza la energía necesaria por las células para su cultivo [48]. En este caso, la tendencia de las células a situarse en las zonas irradiadas frente a las zonas no irradiadas no se debe a una menor rugosidad superficial, ya que dicha rugosidad sería superior en las zonas irradiadas. Se estima que este comportamiento se debe a razones morfológicas del patrón. Es decir, las células se extienden en las zonas más bajas de la superficie, ya que muestran una mayor afinidad para minimizar su energía de asociación celular.

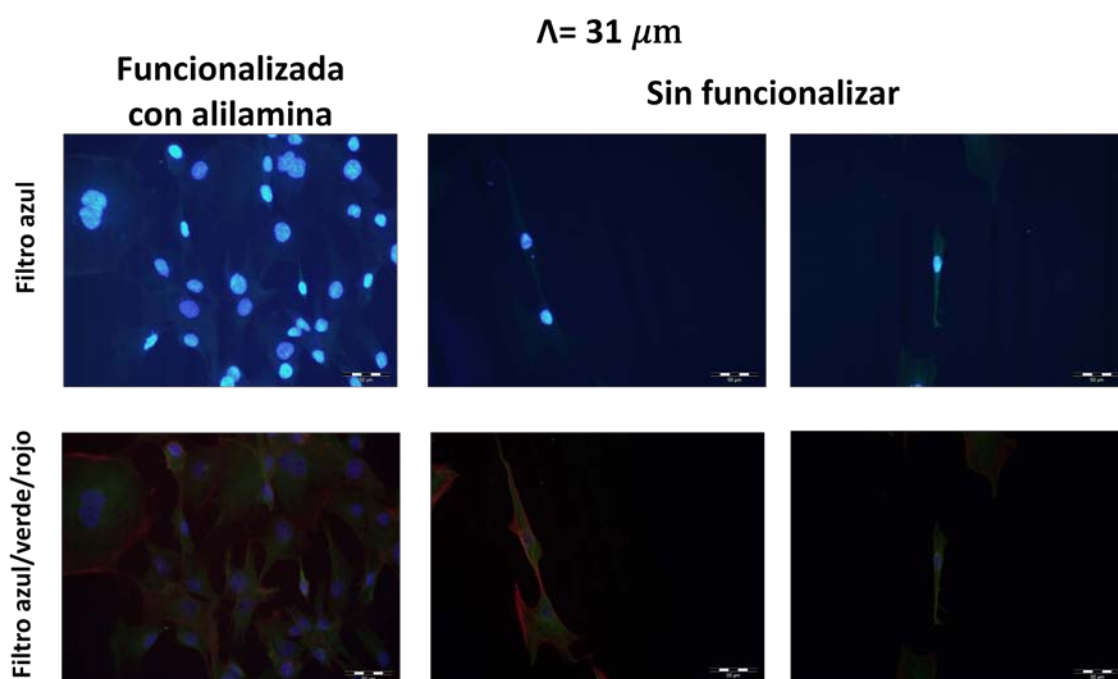


Figura 4.34. Imágenes de los cultivos celulares sobre los patrones con periodicidad $\Lambda=31 \mu\text{m}$, funcionalizados con alilamina (parte izquierda) y sin funcionalizar (parte derecha). En la parte superior, las imágenes tomadas sólo con el filtro azul. En la parte inferior, las imágenes superpuestas de los filtros azul, verde y rojo. La escala de las imágenes es de $50 \mu\text{m}$.

4.5. CONCLUSIONES

En este capítulo, se han mostrado los resultados obtenidos en la fabricación de patrones ordenados en silicio poroso (SiP) mediante dos tipos de técnicas interferenciales: litografía óptica interferencial combinada con ataque iónico reactivo e interferencia láser UV directa por máscara de fase.

Por un lado, el proceso litográfico interferencial combinado con un ataque iónico reactivo, se ha constatado como una técnica eficiente de fabricación de patrones en una dimensión en silicio cristalino. Con ella, se han conseguido fabricar patrones con una alta eficiencia de difracción y en un amplio rango de periodicidades, llegando incluso a formar patrones a escala nanométrica.

La eficiencia en la fabricación de patrones en SiP mediante litografía óptica interferencial se ve reducida, debido principalmente a la infiltración de la fotorresina en el interior de las capas. Esta eficiencia disminuye con el aumento de porosidad. Para capas de SiP con baja porosidad, se han llegado a fabricar patrones unidimensionales con una periodicidad de $5.5 \mu\text{m}$. Sin embargo, el ataque iónico reactivo no es un proceso tan eficiente para eliminar el material, formando patrones con paredes en forma de cuña. Para capas de alta porosidad, la infiltración de la fotorresina en el interior de las capas es tan elevada que no se producen patrones estructurados tras el ataque iónico. Adicionalmente, los procesos litográficos asistidos por máscara de aluminio impiden la infiltración de la fotorresina en el interior de las capas porosas. Sin embargo, no se consigue mejorar la eficiencia en la fabricación de los patrones. Este hecho se ha atribuido principalmente a la baja adhesión de la capa metálica sobre el SiP.

Por otra parte, se ha mostrado el potencial de la interferencia láser UV directa mediante máscara de fase para formar patrones estructurados en SiP. Utilizando la interferencia de dos haces se han logrado fabricar patrones unidimensionales basados en franjas irradiadas y no irradiadas, con un aspecto de forma transversal sinusoidal. Las zonas irradiadas absorben la energía del haz, llegando a fundir la capa porosa. Como resultado de la resolidificación de la parte de las capas fundidas, se forman agregados esféricos de silicio con una alta distribución de tamaños, en caso de que la fluencia y porosidad de la capa lo permita. En los estudios sistemáticos realizados en función tanto de las propiedades morfológicas del SiP como de los principales parámetros experimentales utilizados, han demostrado ciertas conclusiones:

- El estudio realizado en función de la porosidad de las capa de SiP ha demostrado que, para bajas porosidades, la misma fluencia de haz no produce alteraciones en las capas. Mientras, a mayores porosidades, se crean patrones en profundidad, donde las zonas irradiadas se han transformado en nanopartículas de silicio de tamaño nanométrico. Este comportamiento se ha atribuido tanto a la

menor conductividad térmica como a la mayor absorción de las capas con mayor porosidad.

- La fluencia del haz láser influye notablemente en la fabricación de los patrones. A medida que se aumenta la fluencia del haz, incrementa el daño producido en las zonas irradiadas. Para capas de alta porosidad, las franjas de silicio fundidas por la irradiación UV aumentan en tamaño con el incremento de fluencia. Este comportamiento es consecuencia directa de la distribución sinusoidal de la intensidad. Por otro lado, al enfriarse las zonas de la capa fundida, se forman regiones de silicio resolidificado que cubren parte de la superficie porosa, además de producirse un aumento del tamaño de los poros. A partir de una fluencia umbral, la cantidad de capa fundida por la irradiación produce la formación de nanopartículas de silicio. El tamaño y la cantidad de las nanopartículas formadas aumenta con la fluencia del haz.

- Con el aumento en el número de pulsos, se reinicia el proceso de irradiación. Al incidir de nuevo la radiación UV, las zonas de silicio fundidas o los agregados formados en el pulso anterior absorben la energía para fundirse de nuevo. Una vez fundidos, comienzan a fundirse parte de la capa porosa restante.

- La versatilidad de la técnica para producir patrones unidimensionales con todo tipo de periodicidades ha quedado demostrada, llegándose a fabricar estructuras desde 400 nm hasta más de 30 μm de periodo. Para ello, sólo es necesario cambiar la configuración telescópica de lentes, el cual varía el ángulo de interferencia entre los haces.

Además, mediante la interferencia de cuatro haces UV, se pueden fabricar patrones bidimensionales con una estructura hexagonal. Las zonas irradiadas poseen una morfología similar a las obtenidas en los patrones unidimensionales, aunque la evolución de las nanopartículas de silicio formadas aumenta en comparación con los patrones bidimensionales, para las mismas fluencias de haz.

Los patrones unidimensionales fabricados mediante la interferencia UV han mostrado su potencial para diversas aplicaciones biomédicas. Por un lado, la alta reactividad química del SiP permite conseguir superficies eficientemente

biofuncionalizadas con APTS, siendo completamente biocompatibles. Tras efectuar la interferencia UV directa sobre el SiP biofuncionalizado, se pueden obtener plataformas selectivamente biofuncionalizadas debido a que la irradiación UV altera la eficiencia de la biofuncionalización. A partir del control de la fluencia del haz, se puede seleccionar el espesor de las franjas biofuncionalizadas. Por otro lado, la eficiencia en la fabricación estas plataformas se puede mejorar realizando el proceso de biofuncionalización sobre los patrones irradiados. De este modo, sólo se biofuncionaliza de manera efectiva las zonas no irradiadas, sin dañar la biofuncionalización con el proceso de irradiación.

Por último, este tipo de estructuras han mostrado su potencial para obtener plataformas de cultivo celular y poder estudiar el comportamiento y proliferación de las células mesenquimales. En particular, los patrones irradiados forman zonas de cultivo prohibidas cuando sus periodicidades son menores que el tamaño de la células. Al incrementar el período hasta 30 μm , se llegan a observar la alineación de las células sobre el patrón, situándose preferiblemente en las zonas irradiadas.

4.6. REFERENCIAS

- [1] R. Martín-Palma, P. Herrero, R. Guerrero, J. D. Moreno y R. Martínez-Duart, «Cross-section TEM and optical characterization of porous silicon multilayer stack,» *Journal of Material Science Letters*, vol. 17, nº 10, pp. 845-847, 1998.
- [2] R. Martín-Palma, L. Pascual, P. Herrero y J. Martínez-Duart, «Direct determination of grain sizes, lattice parameters and mismatch in porous silicon,» *Applied Physic Letters*, vol. 81, nº 1, pp. 25-27, 2002.
- [3] R. Martín-Palma, L. Pascual, A. Landa, P. Herrero y J. Martínez-Duart, «High-resolution transmission electron microscopic analysis of porous silicon/silicon interface,» *Applied Physic Letters*, vol. 85, nº 13, pp. 2517-2519, 2004.
- [4] V. Torres-Costa, R. Martín-Palma y J. Martínez-Duart, «Optical characterization of porous silicon films and multilayer filters,» *Applied Physics A*, vol. 79, nº 8, pp. 1919-1923, 2004.
- [5] V. Torres-Costa, R. Martín-Palma y J. Martínez-Duart, «Optical constants of porous silicon films and multilayers determined by genetic algorithms,» *Journal of Applied Physics*, vol. 96, nº 8, pp. 4197-4203, 2004.
- [6] V. Torres-Costa, F. Pászti y A. Climent-Font, «RBS Characterization of porous silicon multilayer interference filters,» *Alectrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, nº 11, pp. 244-246, 2004.

- [7] L. Pascual, R. Martín-Palma, A. Landa-Canovas, P. Herrero y J. Martínez-Duart, «Lattice distortion in nanostructured porous silicon,» *Applied Physic Letters*, vol. 87, nº 25, pp. 251921-251923, 2005.
- [8] R. Martín-Palma, L. Pascual, A. Landa-Cánova, P. Herrero y J. Martínez-Duart, «HRTEM analisis of the nanostructure of porous silicon,» *MAterial Scienc and Enginnering C*, vol. 26, nº 5-7, pp. 830-834, 2005.
- [9] W. Theib, «Optical properties of porous silicon,» *Surface Science Report*, vol. 29, nº 3-4, pp. 91-93, 95-192, 1997.
- [10] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vicent y P. Badoz, «Optical absorption evidence of a quantum size effect in porous silicon,» *Applied Physic Letters*, vol. 62, nº 10, pp. 1155-1157, 1993.
- [11] G. Benedetto, L. Boarino, N. Bruneto, A. Rossi, R. Spagnolo y G. Amato, «Thermal properties of porous silicon layers,» *Philosophical Magazine B*, vol. 76, nº 3, pp. 383-393, 1997.
- [12] F. Dill, W. Hornberger, P. Hauge y J. Shaw, «Characterization of positive photoresist,» *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 22, nº 7, pp. 445-452, 1975.
- [13] F. Dill, A. Neureuther, J. Tuttle y E. Walker, «Modeling projection printing of positive photoresist,» *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 22, nº 7, pp. 456-464, 1975.
- [14] H. Van Wolferen y L. Abelman, «Laser Interference lithography,» de *Lithography: Principles, Processes and materials*, Nova Science Publisher, Inc., 2011, pp. 133-148.
- [15] B. Rossi, *Fundamentos de óptica*, Sevilla: Editorial Reverte S.A., 2003.
- [16] T. Tamulevicius, S. Tamulevicius, M. Andrulevicius, G. Janusas y A. Guobiene, «Optical evaluation of geometrical parameters of micro-relief structures,» *ISSN 1392-1320 Material Science*, vol. 12, nº 4, pp. 360-365, 2006.
- [17] R. Pelaéz, C. Alfonso, J. Bulír, J. Lancok y M. Novotný, «Diffractive and coloured films by laser interferometry patterning,» *Surface and Coating Technology*, vol. 211, pp. 205-208, 2011.
- [18] R. Peláez, G. Baraldi, C. Alfonso, S. Riedel, J. Boneberg y P. Liederer, «Selective gold nanoparticles formation by pulsed laser interference,» *Applied Surface Science*, vol. 258, nº 23, pp. 9223-9227, 2012.
- [19] J. Colingue y C. Colingue, *Physic of Semiconductors Devices*, Norwell, Massachusett: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [20] R. Knox, *Theory of excitons*, New York: Academic Press, 1963.
- [21] R. Wood, *Laser-Induced Damage of Optical Materials*, London: Institute of Physic, 2003.
- [22] R. Smith, *Semiconductors*, Cambridge: Cambridge University Press, 1978.
- [23] M. Berry y S. Klein, «Integer, fractional and fractal Talbot effects,» *Journal of Modern Optics*, vol. 43, nº 10, pp. 2139-2164, 1996.

- [24] F. Alvarez, D. Jou y A. Sellitto, «Pore-size dependence of the thermal conductivity of porous silicon: A phonon hydrodynamic approach,» *Applied Physic Letters*, vol. 97, nº 3, pp. 033103-033105, 2010.
- [25] Q. Shen, «Dependence of thermal conductivity of porous silicon characterized by photoacoustic technique,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, nº 1, pp. 601-603, 2003.
- [26] Y. Kaganovskii, H. Vladomirsky y M. Rosenbluh, «Fabrication of periodic structures in thin metal films by pulsed laser irradiation,» *Journal of Nanophotonics*, vol. 1, p. 011690, 2007.
- [27] A. Rossi, G. Amato, V. Camarchia, L. Boarino y S. Borini, «High quality porous-silicon buried waveguides,» *Applied Physic Letters*, vol. 78, nº 20, pp. 3003-3005, 2001.
- [28] A. Rossi, S. Borini, L. Boarino y G. Amato, «Lateral structuring of porous silicon: application to waveguides,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 197, nº 1, pp. 284-287, 2003.
- [29] L. Stefano, I. Real, M. Nigro, F. Della Corte y I. Rendina, «A parametric study of laser induced ablation-oxidation on porous silicon surfaces,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 265009, 2008.
- [30] J.-H. Klein-Wiele y P. Simon, «Fabrication of periodic nanostructures by phase-controlled multiple-beam interference,» *Applied Physic Letter*, vol. 83, nº 23, pp. 4707-4709, 2003.
- [31] J. Huster, J. Müller, H. Renner y E. Brinkmeyer, «Scanning Phase-Mask DUV Inscription of Short-Period Large-Area Photoresist Grating,» *Journal Lightwave Technology*, vol. 29, nº 17, pp. 2621-2628, 2011.
- [32] Y. P. M. Zabala, A. Dobrowolska, M. Kac, A. Polit y M. Marszalek, «Direct laser interference patterning: Theory and application,» *Acta Physica Polonica A*, vol. 115, nº 2, pp. 591-593, 2009.
- [33] A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, P. Combette y A. Boyer, «Porous silicon layers used for gas sensor application,» *Thin Solid Films*, vol. 297, nº 1-2, pp. 317-320, 1997.
- [34] S. Lewis, J. DeBoer, J. Gole y P. Hesketh, «Sensitive, selective and analytical improvements to porous silicon gas sensor,» *Sensors and Actuators B*, vol. 110, pp. 54-65, 2005.
- [35] V. Lin, K. Motesharei, K. Dancil y M. Sailor, «A porous silicon-based optical interferometric biosensor,» *Science*, vol. 278, nº 5339, pp. 840-843, 1997.
- [36] G. Recio-Sánchez, V. Torres-Costa, M. Manso, D. Gallach, J. Lopez-García y R. Martín-Palma, «Towards the development of electrical biosensors based on nanostructured porous silicon,» *Materials*, vol. 3, nº 2, pp. 755-763, 2010.
- [37] A. Jane, R. Dronov, A. Hodges y N. Voelcker, «Porous silicon biosensors on the advance,» *Trends in biotechnology*, vol. 27, nº 4, pp. 230-239, 2009.
- [38] A. Angelescu, I. Kleps, M. Mihaela, M. Simion, T. Neghina, S. Petrescu, N. Moldovan, C. Paduraru y A. Raducanu, «Porous silicon matrix for applications in biology,» *Review Advanced Materials Science*, vol. 5, pp. 440-449, 2003.

- [39] M. Arroyo-Hernández, R. Martín-Palma, J. Pérez-Regueiro, J. García-Ruiz, J. García-Fierro y J. Martínez-Duart, «Biofunctionalization of surfaces of nanostructured porous silicon,» *Material Science and Engineering: C*, vol. 23, nº 6-8, pp. 967-701, 2003.
- [40] M. Arroyo-Hernández, J. Perez-Rigueiro y J. MArtínez-Duart, «Formation of amine films by chemical vapor deposition,» *Materials Science and Enginnering: C*, vol. 26, nº 5-7, pp. 938-941, 2006.
- [41] N. Naveas, V. Torres-Costa, D. Gallach, J. Hernández-Montelongo, R. Martín-Palma, J. García-Ruiz y M. Manso-Silván, «Chemical stabilization of porous silicon for enhanced biofunctionalization with immunoglobulin,» *Science Technology and Advanced Materials*, vol. 13, p. 045009, 2012.
- [42] R. Martín-Palma, M. Manso, J. Perez-Regueiro, J. García-Ruiz y J. Martínez-Duart, «Surface biofunctionalization of material by amine groups,» *Journal of Material Research*, vol. 19, nº 8, pp. 2415-2420, 2004.
- [43] G. Recio-Sánchez, G. Dominguez-Cañizares, M. MAnos, I. Preda, V. A. G. S. L. Torres-Costa y R. MArtín-Palma, «Surface functionalization of nanostructured porous silicon with APTS: Toward the fabrication of electrical biosensors of Escherichia Coli,» *Current Nanoscience*, vol. 7, nº 2, pp. 178-182, 2011.
- [44] J. Ryan, «Evolution of cell culture surfaces,» *Biofiles*, vol. 3, pp. 8-21, 2008.
- [45] T. Vignaud, R. Galland, Q. Tseng, L. Blanchion, J. Colombell y M. Thery, «Reprogramming cell shape with laser nano-patterning,» *Journal of Cell Science*, vol. 125, pp. 2134-2140, 2012.
- [46] S. Alvarez, A. Derfus, M. Pchwartz, S. Bhatia y M. Sailor, «The compatibility of hepatocytes with chemically modified porous silicon reference to in vitro biosensors,» *Biomaterials*, vol. 30, nº 1, pp. 26-34, 2009.
- [47] M. Whitehead, D. Fan, P. Mukherjee, G. Akkaraju, L. Canham y J. Coffey, «High-porosity poly(epsilon-caprolactone)/mesoporous silicon scaffolds: calcium phosphate deposition and biological response to bone precursor cells,» *Tissue Engineering Part A*, vol. 14, nº 1, pp. 195-206, 2008.
- [48] E. Punzón-Quijorna, V. Sánchez-Vaquero, A. Muñoz-Noval, M. Perez-Roldán, R. Martín-Palma, F. Rossi, A. Climent-Font, M. Manso-Silvan, J. García-Ruiz y V. Torres-Costa, «Nanostructured porous silicon micropatterns as a tool for substrate-conditioned cell research,» *Nanoscale ReseachLetters*, vol. 7, pp. 396-402, 2012.
- [49] V. Torres-Costa, M. G. Martínez, V. Sánchez-Vaquero, A. Muñoz-Noval, L. González-Mendez, E. Punzón-Quijorna, D. Gallach-Perez, M. Manso-Silvásn, A. Climent-Font, J. García-Ruiz y R. Martín-Palma, «Emginnering of silicio surfaces at the micro and nanoscales for cell adhesion and migration control,» *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7, pp. 623-630, 2012.
- [50] M. Manso, S. Oqueta, J. Pérez-Riguero, J. García y J. Martínez-Duart, «Testing biomaterials by the in-situ evaluation of cell response,» *Biomolecular Engineering*, vol. 19, nº 2-6, pp. 239-242, 2002.

- [51] E. Szili, H. Thissen, J. Hayes y N. Voelcker, «A biochip platform for cell transfection assays,» *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 19, pp. 1395-1400, 2004.
- [52] B. Alberts, A. Jhonson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts y P. Walter, *Molecular Biology of the Cell*, United State of America: Garland Science, 2002.

Capítulo 5

SISTEMAS HIBRIDOS SILICIO POROSO-METAL

5.1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se estudia el potencial de sistemas híbridos compuestos por silicio poroso (SiP) y nanopartículas metálicas en aplicaciones fotónicas y biomédicas. La incorporación de nanopartículas metálicas en matrices dieléctricas, dota a los sistemas híbridos de nuevas propiedades ópticas para el desarrollo de dispositivos fotónicos. En esta línea, se estudia la posible utilización de dichos sistemas para incrementar la eficiencia de diversas aplicaciones.

En primer lugar, se presentan los estudios realizados de sistemas híbridos silicio poroso-cobre (SiP-Cu), obtenidos mediante reacciones de desplazamiento asistidos por luz. La incorporación de nanopartículas de cobre en el interior de las capas porosas, dota a los sistemas híbridos resultantes de nuevas propiedades ópticas y térmicas, capaces de aumentar la respuesta fotoacústica.

Seguidamente, se estudia el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos y fotoconductores basados en sistemas híbridos silicio poroso-oro (SiP-Au). Para ello, se analiza la electrodeposición de nanopartículas de oro en el interior de las películas de SiP. Se muestra cómo la incorporación de las nanopartículas metálicas aumenta la fotocorriente de dispositivos basados en películas delgadas de SiP.

Por último, se presentan posibles aplicaciones en el campo de la biomedicina de los sistemas SiP-metal. En particular, se estudia la fabricación de substratos biocompatibles que aumenten la fluorescencia de fármacos. Para ello, se proponen sistemas híbridos silicio poroso-plata (SiP-Ag) fabricados a partir de la inserción de coloides de plata por succión capilaridad. Gracias a las propiedades plasmónicas de las nanopartículas de plata, las señales de fluorescencia de diversos fármacos son aumentadas al ir unidos a su superficie en el interior de las películas de SiP. Se estudia el aumento de la fluorescencia de un fármaco tumoral, la emodina, en función de las condiciones para la fabricación de los sistemas. Este tipo de sistemas suponen prometedores substratos para el desarrollo de diversas aplicaciones biomédicas.

5.2. APLICACIONES FOTOACÚSTICAS

El efecto fotoacústico se basa en la emisión de ondas acústicas como respuesta a una excitación luminosa. Al incidir una radiación electromagnética pulsada en un sólido, éste es capaz de absorber la energía y transformarla en calor a través de interacciones red-electrón. Debido a la intensidad modulada de la excitación electromagnética, el sólido experimenta un ciclo periódico de calentamiento-enfriamiento. Como consecuencia del intercambio de calor entre la superficie del sólido y el gas que lo rodea, surgen variaciones periódicas de presión generando ondas acústicas [1].

La espectroscopía fotoacústica, como la termoacústica, han sido de gran utilidad para caracterizar la conductividad térmica de las capas de SiP [2-3]. Adicionalmente, se ha demostrado la capacidad para producir eficientes dispositivos emisores de sonido [4]. Gracias que las propiedades térmicas y ópticas del SiP pueden ser fácilmente controladas a partir de su porosidad, el SiP ofrece una gran versatilidad para determinar la respuesta fotoacústica [5]. A partir de este tipo de dispositivos se han llegado a fabricar transmisores de sonido [6] o incluso a crear imágenes tridimensionales a través del sensado del aire [7].

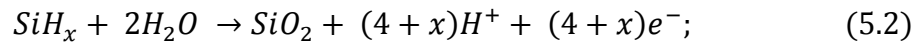
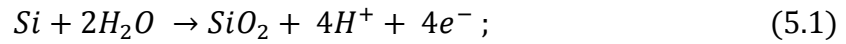
En los últimos años, estudios fotoacústicos sobre nanopartículas metálicas han mostrado su potencial en diferentes aplicaciones, donde se incluye el desarrollo de emisores de sonido [8-9] o la obtención de imágenes fotoacústica [10]. Además, la estructuración ordenada de las nanopartículas sobre sustratos dieléctricos, permite una localización de las señales acústicas [11].

Por todo ello, se estudia la fabricación de sistemas híbridos SiP-Cu. La combinación del SiP como capa aislante y las nanopartículas metálicas como centros localizados de calor, convierten a los sistemas híbridos fabricados como grandes candidatos para desarrollar emisores de sonido.

5.2.1. FABRICACIÓN DE SISTEMAS SILICIO POROSO-COBRE

Los sistemas híbridos SiP-Cu estudiados fueron obtenidos por reacciones de desplazamiento asistidas por luz. Este método se ha desarrollado anteriormente para

producir contactos metálicos en SiP partiendo de sustratos de silicio tipo p^+ [12-14]. Para ello, se parte de una disolución acuosa precursora de sales de Cu (ver capítulo 2 sección 2.5.1 para detalles experimentales). Al introducir la capa de SiP en la disolución, la capa porosa actúa como agente reductor, permitiendo que el Cu nucleee mediante las siguientes reacciones [15-16]:



Los procesos de oxidación del silicio y del silicio pasivado con hidrógenos ceden electrones a los iones Cu^{2+} para que nucleee en forma metálica. Gracias a que el potencial de reducción del cobre es más positivo que el de la oxidación del silicio, este tipo de reacciones son energéticamente favorables.

Como previo paso y con el objetivo de testar el proceso de fabricación de los sistemas híbridos SiP-Cu, se estudia la nucleación de las nanopartículas de cobre sobre los sustratos de silicio tipo p^+ . Para ello, se prepara una disolución acuosa de $CuSO_4$ 0.05 M y H_2SO_4 1 mM. Tras sumergir la oblea de silicio en la disolución durante 320 segundos en la oscuridad, no se observa a simple vista ningún efecto de la nucleación de cobre en el sustrato.

Al sumergir la oblea de silicio en la disolución durante 320 segundos bajo la asistencia de una lámpara halógena de 100 W de potencia, es posible observar a simple vista una lámina de cobre sobre la superficie del silicio. En la figura 5.1, se muestra la morfología de la capa obtenida. Se puede observar que la película está formada por nanopartículas esféricas de cobre unidas entre sí, siendo el espesor de la película entre 50 y 100 nm.

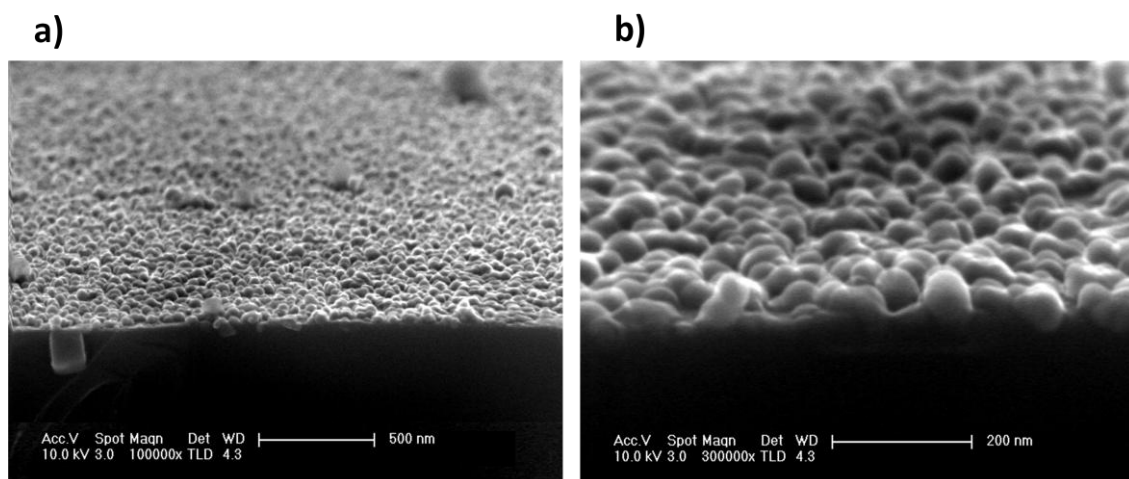


Figura 5.1. Imágenes de la lámina de Cu depositada sobre la superficie de silicio mediante reacciones de desplazamiento asistidas por luz.

Con el objetivo de verificar que la reducción metálica del Cu viene iniciada por una oxidación del silicio, se analizan por FTIR el silicio cristalino antes y después de la nucleación del cobre. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 5.2. Se puede observar la oxidación del silicio durante el proceso de nucleación del Cobre. La aparición de una banda ancha de absorción centrada en 1080 cm^{-1} , relacionada con los enlaces Si-O-Si, y de pequeños picos como el observado a 885 cm^{-1} , relacionado con los enlaces $\text{O}_x\text{-Si-H}_y$ superficiales, son claros determinantes de la oxidación del silicio en el proceso. Adicionalmente, la absorción de los enlaces Si-Si producidos a 615 cm^{-1} se hacen más intensos, gracias a que la oxidación facilita la vibración de dichos enlaces.

Una vez demostrada la nucleación de nanopartículas de cobre en los substratos de silicio tipo p^+ , se estudia la fabricación de sistemas híbridos SiP-Cu obtenidos mediante el mismo proceso. Con el objetivo de comparar la nucleación del Cu en las películas de SiP frente a los substratos de silicio, se prepara una capa de alta porosidad aplicando una densidad de corriente de 80 mA/cm^2 en disoluciones HF:etanol (1:2) durante 120 segundos, y se introduce en una disolución de sales de cobre CuSO_4 0.05 M durante 320 segundos, bajo la asistencia de la lámpara halógena de 100 W.

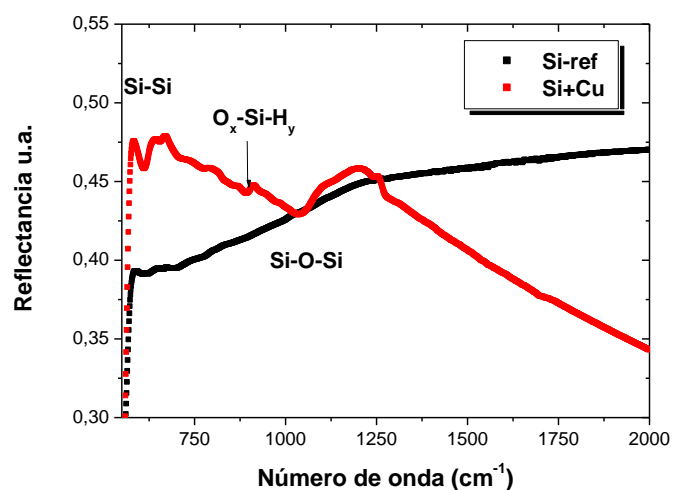


Figura 5.2. Espectro de infrarrojo para el Si antes y después de la deposición de Cu mediante reacciones de desplazamiento asistidas por luz

Como ejemplo de la alta eficacia de la nucleación del Cu sobre SiP, en la figura 5.3 se muestra una imagen de la superficie de la película de cobre formada sobre la capa de SiP. Se observan que la película está formada a partir de partículas de Cu de geometría prácticamente esférica, que alcanzan diámetros superiores a 500 nm. Estas partículas cubren la totalidad de la superficie, observándose a simple vista una lámina de cobre de color anaranjado encima de la capa de SiP.

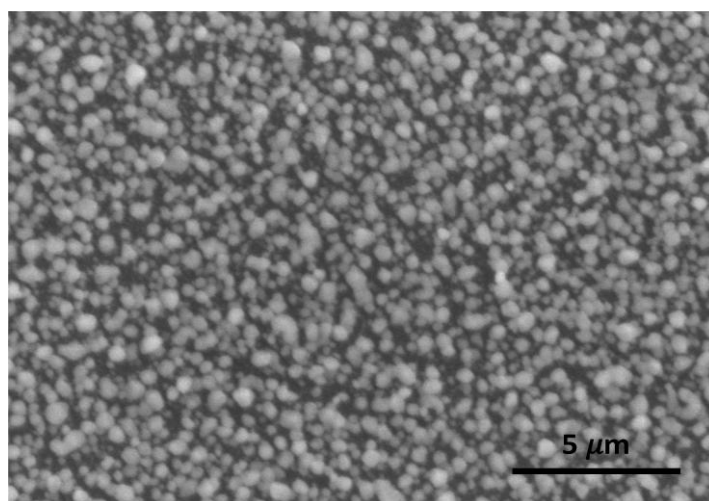


Figura 5.3. Imagen de la superficie de la capa de SiP tras la deposición de Cu mediante reacciones de desplazamiento asistidas por luz durante 320 s.

Se estudia la infiltración de nanopartículas de Cu en el interior de la capa de SiP. En la figura 5.4, se muestra la morfología de la sección transversal de la capa junto con el espectro de dispersión de energía de rayos-X (EDX) obtenido en el punto 1 de la imagen SEM. Se puede observar una gran cantidad de partículas de Cu que forman una película de hasta 500 nm de espesor sobre la capa de SiP, que llega a ser de hasta 6 μm de profundidad. El espectro EDX confirma que la película superficial está formada principalmente por cobre.

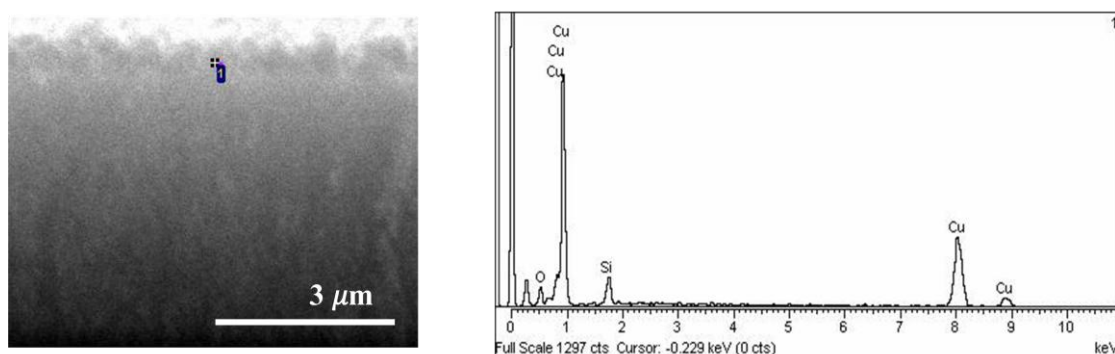


Figura 5.4. A la izquierda, la imagen SEM de la sección transversal de la muestra de la figura 5.3. A la derecha, el espectro EDX obtenido en el punto 1 de la imagen SEM.

Se estudia la cantidad de cobre infiltrada en el interior de la capa. Para ello, se analiza el espectro EDX a intervalos de una micra en profundidad. En la figura 5.5, se muestra el perfil en concentración obtenido experimentalmente en el interior de la capa de SiP. La nucleación del cobre se produce preferencialmente en la superficie y disminuye rápidamente hacia el interior de la capa porosa. A pesar de ello, se encuentra señal incluso en la intercara Si/SiP (6 μm de profundidad), donde aumenta de concentración frente a menores profundidades. La reducción metálica del cobre viene acompañada con una oxidación del silicio. Esta es la razón principal del alto contenido en oxígeno, que se hace más acentuado en el interior de la capa.

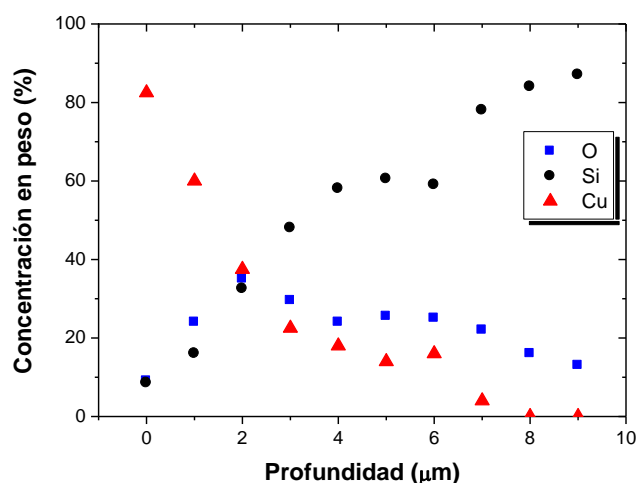


Figura 5.5. Perfil de concentración obtenido por EDX para la matriz porosa observa en la figura 5.4.

Con el objetivo de obtener nanopartículas de cobre de menor tamaño en la superficie del SiP, se estudian los primeros pasos del proceso de nucleación. Para ello, tras la formación de las capas, se sumergen en las disoluciones de sales de cobre de menor concentración (CuSO_4 0.01 M), durante tiempos diferentes. Los procesos se realizan bajo la asistencia de luz de una lámpara halógena de 100 W. Las capas de SiP se fabricaron aplicando densidades de corriente de 80 mA/cm^2 durante 5 segundos, para obtener capas de alta porosidad y 250 nm de espesor. En la figura 5.6, se muestra la morfología superficial de las nucleaciones de cobre, en los tiempos estudiados.

Tras 10 segundos de proceso, se pueden observar pequeñas islas de Cu en la superficie del SiP. El tamaño medio de los poros disminuye respecto a la capa recién formada, debido a que las reducciones metálicas son originadas en las paredes de los poros. Además, gran parte de ellos son cubiertos por las nucleaciones superficiales. Tras 20 segundos, comienzan a formarse nanopartículas de Cu que llegan a tener tamaños de hasta 50 nm de diámetro. La mayoría de estas nanopartículas poseen geometrías esféricas. Al aumentar el tiempo del proceso hasta los 60 segundos, se observa un incremento notable en el número de nanopartículas, las cuales cubren la mayor parte de la superficie de la capa. A pesar de ello, todavía se puede apreciar parte de la capa porosa donde los poros no han sido cubiertos. Las nanopartículas tienen un diámetro medio de 50 nm, aunque llegan a observarse partículas de hasta 100 nm de diámetro.

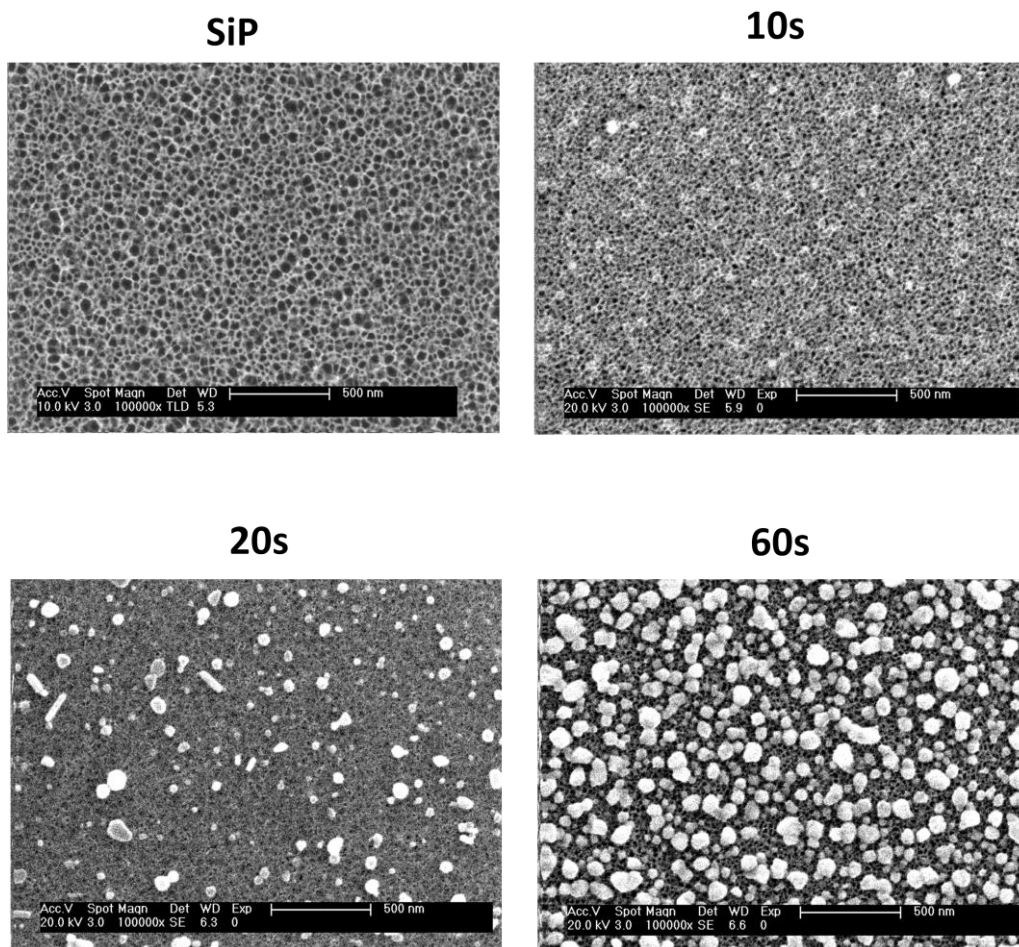


Figura 5.6. Vista superficial de las películas de SiP tras la inmersión en las disoluciones de Cu bajo tiempos diferentes, SiP (sin sumergir en la disolución), 10 s, 20 s y 60 s.

La morfología de la nucleación del cobre en forma de nanopartículas se produce gracias al mecanismo de Volmer-Weber [17]. Como ya se ha señalado en el capítulo 2, el método de fabricación empleado produce dicho crecimiento. Este hecho se atribuye a la poca interacción química entre el silicio y el metal. A su vez, al comenzar la nucleación de las nanopartículas en una zona de la superficie, el resto de reducciones metálicas se forman preferiblemente encima de los agregados depositados [18]. Por ello, para 20 segundos, ya es posible observar nanopartículas de 50 nm de diámetro, a pesar de que en la mayor parte de la superficie no se ha producido aún la nucleación metálica.

5.2.2. PROPIEDADES ÓPTICAS

Dada que la respuesta fotoacústica de los dispositivos viene iniciada por una absorción de la radiación electromagnética, es importante conocer las propiedades

ópticas de los dispositivos. Con este objetivo, se estudian los espectros de reflectancia experimental. En primer lugar, se analiza la nucleación del cobre sobre silicio cristalino. Para ello, se mide la reflectancia de la oblea de silicio antes y después de la inmersión en la disolución de sales de Cu, para ambos casos, en oscuridad y asistida por luz. En la figura 5.7, se muestran los espectros obtenidos. Se puede observar que al introducir el silicio en la disolución en oscuridad, no se aprecia ningún cambio en la reflectancia de la oblea, debido a que el cobre no ha llegado a nuclearse. Sin embargo, al realizar la inmersión asistida por luz, se observa claramente la absorción por parte de la capa metálica (cuya morfología ha sido mostrada en la figura 5.1). Ésta se hace más notable a partir de 600 nm de longitud de onda. El espectro de reflectancia es similar al encontrado para el cobre metálico, mostrado en el interior de la figura 5.7. Para longitudes de onda mayores a 700 nm, la reflectancia es similar a la obtenida para la oblea de silicio. Para menores longitudes de onda, la absorción por parte de la capa metálica aumenta, disminuyendo la reflectancia total. Estas absorciones son atribuidas a las transiciones interbanda producidas en los metales nobles, similares a la de los semiconductores [19]. En el caso del cobre comienzan alrededor de los 2.1 eV [20-22].

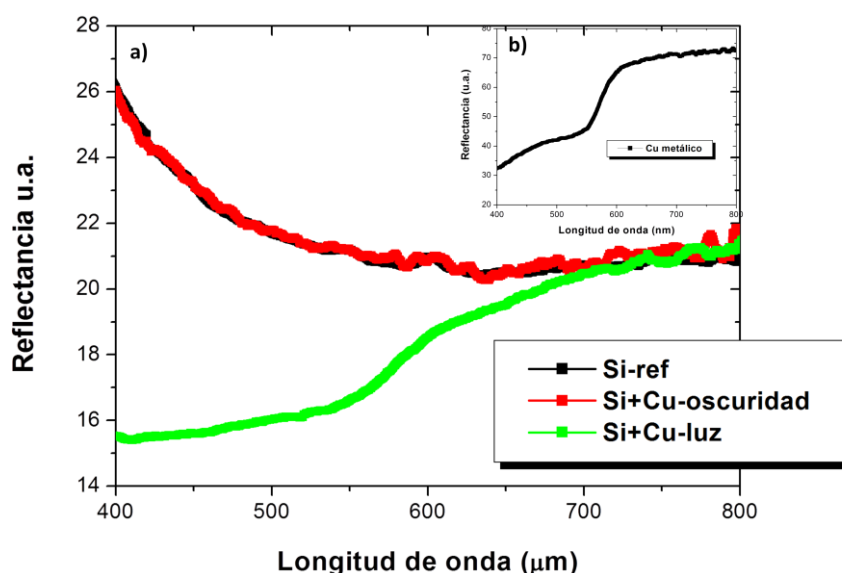


Figura 5.7. a) Espectros de reflectancia para el silicio (Si-ref), tras depositar Cu en la oscuridad (Si+Cu-oscuridad) y después de la deposición de Cu mediante reacciones de desplazamiento asistidas por luz (Si+Cu-luz). b) Espectro de reflectancia obtenido para el cobre metálico.

Se estudia la reflectancia de la capa de cobre nucleada durante 320 segundos sobre SiP, cuya morfología ha sido mostrada en la figura 5.3. El espectro experimental obtenido junto al de la capa de SiP de referencia, se muestran en la figura 5.8. Se puede comprobar cómo la lámina metálica es capaz de alterar la señal interferencial de la capa de SiP. La reflectancia obtenida es similar a la del cobre metálico. Por una parte, la reflexión es más intensa que la producida por la capa porosa a longitudes de onda superiores a 700 nm, debido a la reflexión de la capa metálica superficial. Por otro lado, la absorción de la capa metálica se hace notable entre 500 y 600 nm. En este rango, aparecen las primeras transiciones interbanda del metal. Por tanto, la capa formada por las nanopartículas se comporta de manera similar a una lámina delgada de cobre.

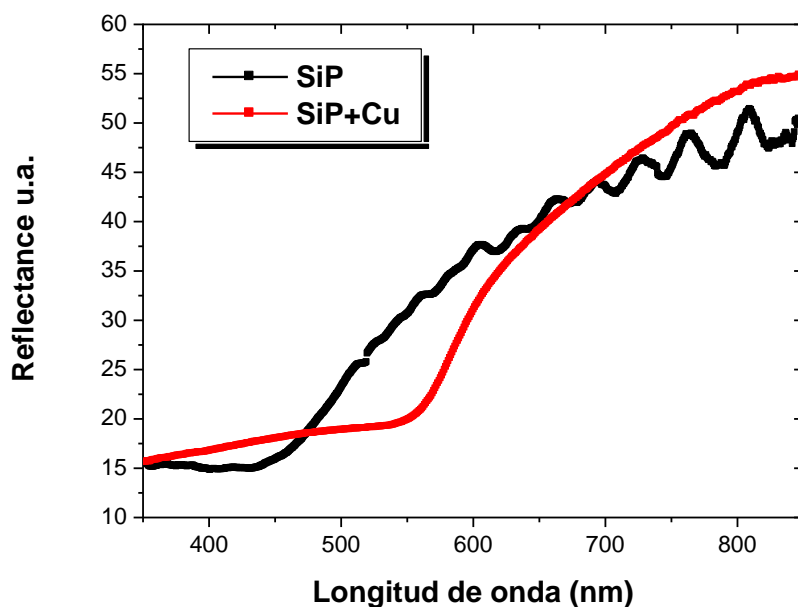


Figura 5.8. Espectros experimentales de reflectancia de la capa de SiP de referencia y de la depositada con Cu, mostrada en la figura 5.3.

En la figura 5.9, se muestran los espectros de reflectancia obtenidos experimentalmente para los distintos sistemas híbridos SiP-Cu fabricados a menor concentración de sales y tiempo, cuyas morfologías se han mostrado en la figura 5.6. Se puede observar el efecto interferencial debido a la capa de SiP tras su formación. Dicha interferencia sólo contiene dos máximos en el intervalo medido, gracias a su bajo índice de refracción y su espesor, alrededor de 250 nm. Tras 10 segundos de inmersión en la disolución acuosa de sales de cobre (SiP+Cu-10s), se observa un pequeño hombro en la

banda de interferencia principal, entre 550 y 600 nm de longitud de onda. Adicionalmente, se aprecia un ligero desplazamiento de la señal de interferencia hacia menores longitudes de onda, atribuido a la oxidación de la capa porosa, producto del proceso de reducción metálica.

A medida que se aumenta el tiempo del proceso, la contribución de dicho hombro aumenta. Para 20 segundos de proceso (SiP+Cu-20s), se incrementa presentado una banda ancha entre 550 y 650 nm de longitud de onda, capaz de interferir la reflectancia de la lámina delgada. Para 60 segundos (SiP+Cu-60s), el hombro es aún más notable, mostrando un mínimo local de reflectancia alrededor de 615 nm.

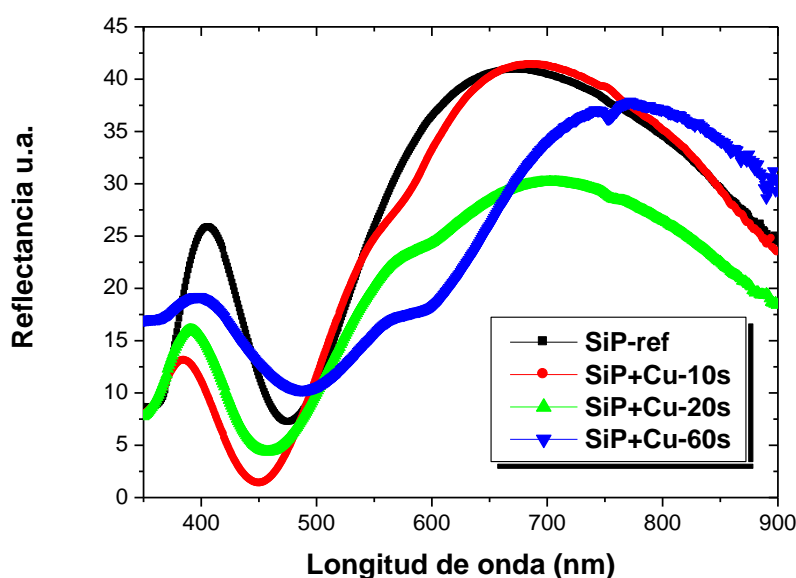


Figura 5.9. Espectros de reflectancia experimentales de las capas de SiP y de los sistemas SiP+Cu mostrados en la figura 5.6.

A medida que se aumenta el tiempo del proceso de nucleación de nanopartículas, se incrementa la contribución del hombro de absorción observado en los espectros de reflectancia. Dicho comportamiento induce que los hombros de absorción observados son provocados por las nanopartículas de cobre. A mayor número y tamaño de nanopartículas, mayor es la contribución de dicho hombro. A su vez, el centro de los hombros observados se desplaza hacia mayores longitudes de onda con el tiempo de nucleación; de 582 nm para 10 segundos, a 603 y 612 nm para 20 y 60 segundos,

respectivamente. En una primera aproximación, las transiciones interbanda producidas en el cobre no dependen del tamaño de las nanopartículas [23]. Por tanto, estas absorciones pueden ser entendidas como efectos de resonancias plasmónicas producidas en las nanopartículas. Sin embargo, otras posibles contribuciones como la dispersión de la luz debido a mayor rugosidad superficial, la formación de óxidos, cambio del índice de refracción efectivo de la capa, etc, pudiesen ser parte del origen de dicha absorción.

Varios estudios han detallado que los coeficientes de extinción de nanopartículas esféricas de cobre se centran entre 565-600 nm, dependiendo del tamaño medio de las nanopartículas [24-25]. En el presente caso, la absorción atribuida a las nanopartículas metálicas es una banda centrada a mayores longitudes de onda. Estos desplazamientos pueden atribuirse a varias razones, incluyendo la amplia distribución en la forma de las nanopartículas, que genera nuevas frecuencia de resonancia, La influencia de la constante dieléctrica de la capa de SiP, la contribución dada por los óxidos, etc.

5.2.3. PROPIEDADES FOTOACÚSTICAS

Para analizar la repuesta fotoacústica de los dispositivos, éstos son excitados a 785 nm con una intensidad modulada sinusoidalmente en el interior de una cámara fotoacústica. El gas que rellena la cámara es aire. En primer lugar, se analiza la señal fotoacústica del silicio cristalino al ser excitado a. En la figura 5.10, se muestran la intensidad fotoacústica en función de la frecuencia, y se compara con la obtenida por el sistema Si-Cu (cuya morfología se ha mostrado en la figura 5.1). En dicha figura, se pueden observar multitud de picos cuyas frecuencias son independientes de las muestras analizadas. Este tipo de señal es originada por las resonancias acústicas de la celda. Dada la complejidad de la celda utilizada para las medidas, el análisis de sus resonancias acústicas es demasiado complejo, por ello sólo se tratan las amplitudes relativas. Se puede observar como la amplitud de la respuesta fotoacústica del silicio cristalino aumenta al incorporar la película metálica en su superficie.

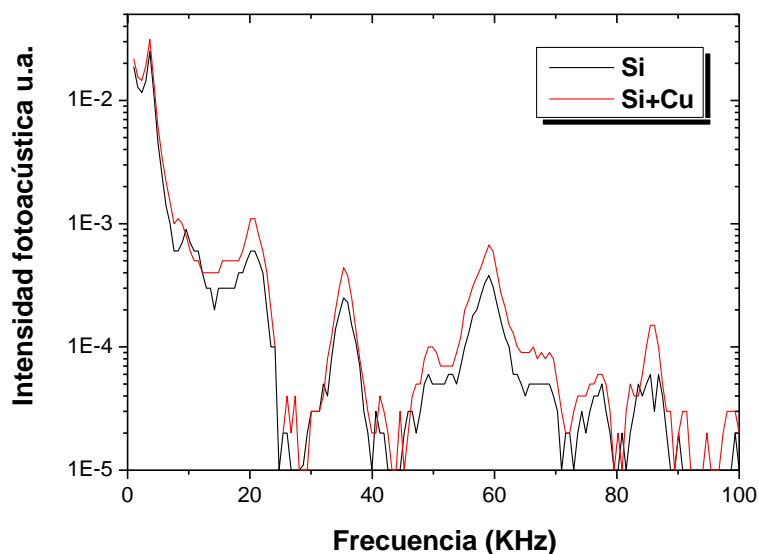


Figura 5.10. Espectros fotoacústicos de la obleas de silicio (Si) y de la capa de Cu sobre el silicio cristalino.

Una vez analizada la respuesta fotoacústica del silicio cristalino, se estudian los comportamientos fotoacústicos de los sistemas SiP-Cu. En la figura 5.11, se muestran los espectros fotoacústicos obtenidos para el sistema SiP-Cu fabricado a partir de una capa de SiP de alta porosidad con una micra de espesor (atacada electroquímicamente a 80 mA/cm² durante 20 segundos), y sumergida en la disolución de sales de cobre durante 60 segundos. La respuesta fotoacústica se compara con la obtenida por capa de SiP de referencia.

Se puede comprobar cómo la incorporación de las nanopartículas de cobre aumenta la intensidad fotoacústica producida por el dispositivo en casi un orden de magnitud. A su vez, en comparación con la respuesta fotoacústica producida por el silicio cristalino, la capa de SiP es capaz de generar una respuesta fotoacústica del doble de magnitud. Dicho aumento viene producido fundamentalmente por la menor conductividad térmica del SiP y por su mayor absorción de luz.

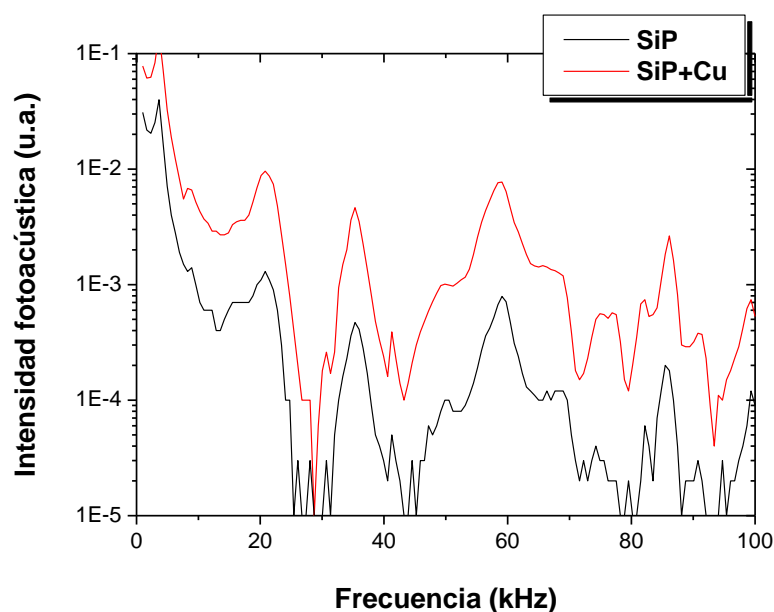


Figura 5.11. Espectros fotoacústicos obtenidos al excitar a 785nm de forma sinusoidal una capa de SiP (SiP) y el sistemas SiP-Cu fabricado.

Con el objeto de conocer la influencia del espesor de la capa de SiP en la amplificación de la señal fotoacústica de los dispositivos, se fabrican tres tipos de sistemas SiP-Cu, con tres espesores diferentes para la capa de SiP: 250 nm, 1 μm y 2 μm . Para todos los sistemas la nucleación de las nanopartículas de cobre se realizó durante 60 segundos. Los factores de aumento de la señal fotoacústica a 60 kHz de las capas de SiP y de los sistemas SiP-Cu fabricados, tomando como referencia la señal del silicio cristalino, se muestran en la figura 5.12.

Se puede observar una clara influencia del espesor de la capa de SiP. A medida que se incrementa el espesor de la capa de SiP, mayor es la respuesta fotoacústica del dispositivo. Este comportamiento se atribuye a que con el aumento de la capa porosa, disminuye la cantidad de calor que se disipa en el substrato.

Adicionalmente, al incorporar las nanopartículas de cobre en el interior de las capas de SiP, el factor de aumento llega a ser de hasta 30 veces superior al encontrado por el silicio cristalino, para el sistema híbrido de capas de SiP de 2 μm de espesor. El factor de aumento de la intensidad fotoacústica incrementa con el espesor de la capa de SiP. Además, el incremento de la intensidad fotoacústica del sistema híbrido frente al de

la capa de SiP es superior al obtenido al nuclear las nanopartículas sobre silicio cristalino. Dicho comportamiento, puede ser atribuido no sólo a la expansión térmica de las nanopartículas. La incorporación de nanopartículas en el interior de la capa de SiP crear centros localizados de calor, los cuales aumentan la temperatura global de la capa y, por tanto, la respuesta fotoacústica del sistema.

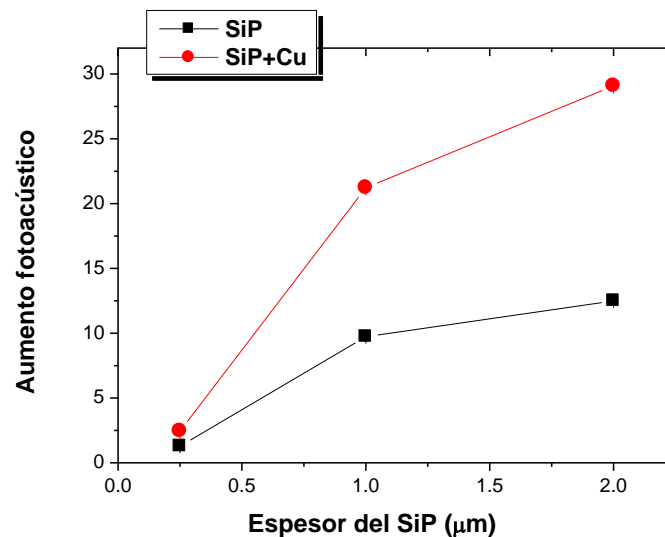


Figura 5.12. Aumento de la intensidad fotoacústica de los sistemas SiP-Cu fabricados con distintos espesores de capa de SiP: 250 nm, 1 y 2 μm . Los factores de aumento se calculan tomando como referencia la intensidad fotoacústica del silicio cristalino a 60 kHz.

5.3. APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

Dentro de las aplicaciones fotovoltaicas, películas delgadas de SiP han sido propuestas para el desarrollo de recubrimientos antirreflectantes que aumenten la eficiencia de células solares basadas en silicio [26-27], debido a la menor reflexión del SiP en el rango visible frente al silicio cristalino (demostrada por ejemplo en la figura 4.3 del capítulo 4 de la presente tesis), y a su total compatibilidad con la tecnología microelectrónica industrial actual.

En la actualidad, una de las alternativas para aumentar la eficiencia de las células solares es el empleo de nanopartículas metálicas. La alta dispersión de la luz junto con sus propiedades resonantes, mejora dicha eficiencia, obteniéndose las denominadas células solares plasmónicas [28-29]. La utilización de nanopartículas de oro en células

fotovoltaicas de silicio han aumentado la fotocorriente generada hasta en un 8 % [30]. Por ello, se estudia el potencial de sistemas híbridos silicio poroso-oro (SiP-Au) compuestos por nanopartículas de oro en el interior de las capas de SiP.

Los sistemas híbridos SiP-Au estudiados se fabrican mediante la electrodeposición de nanopartículas de oro en el interior de las capas porosas, a partir de disoluciones precursoras de sales de oro. A continuación, se detallan los estudios realizados en la fabricación de este tipo de sistemas y su potencial para amentar la fotocorriente en dispositivos fotoconductores..

5.3.1. ELECTRODEPOSICIÓN DE ORO EN SILICIO POROSO

La electrodeposición de Au en el interior de las capas de SiP ha sido motivo de estudio durante los últimos años. En un primer momento, la electrodeposición de metales en el SiP fue estudiada para formar eficientes contactos eléctricos en su superficie [31-32]. Otra de las grandes aplicaciones de la electrodeposición de metales nobles ha sido la formación de hilos metálicos en el interior de silicio macroporoso, gracias a la flexibilidad de la técnica para rellenar completamente el interior de los poros [33-34]. Sin embargo, hasta el momento, la electrodeposición no ha conseguido rellenar de manera eficiente el interior los poros del SiP fotolumiscente de tamaño nanométrico. Este hecho se ha atribuido en gran manera a la aleatoriedad del proceso y a la alta superficie específica de las capas. De este modo, la electrodeposición del oro en el interior del SiP se produce en forma de nanopartículas [35].

La infiltración de nanopartículas de Au en las películas de SiP se realiza mediante electrodeposición catódica en disoluciones precursoras basadas en HAuCl_4 . Este método de fabricación permite un mayor control del material metálico depositado en el interior de las películas porosas [31,35-37]. Para evitar una rápida deposición superficial por reacciones de desplazamiento que impidan la electrodeposición del oro en el interior del SiP, a las disoluciones se les añade sales $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y Na_2SO_3 que formen complejos $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, con un mayor potencial de reducción que los complejos AuCl_4^- (ver detalles experimentales en el capítulo 2 apartado 2.5.2).

Como ejemplo de la eficacia de la electrodeposición de las nanopartículas de Au en el interior de las películas de SiP, en la figura 5.13 se muestra una capa de SiP sobre

la que se ha electrodepositado Au en disoluciones acuosas de HAuCl_4 1 mM + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.42 M + Na_2SO_3 0.42 M, aplicando una densidad de corriente de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante 20 minutos. Para formar la capa de SiP se atacó electroquímicamente el silicio a una densidad de corriente de $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ durante 180 segundos, obteniéndose láminas de 7 μm de espesor y un tamaño medio de poro de 40 nm.

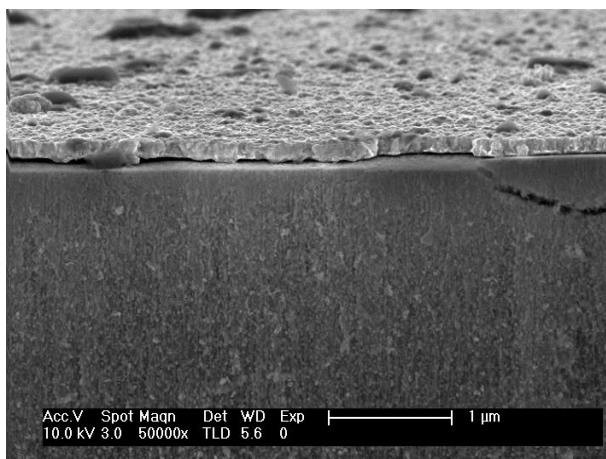


Figura 5.13. Sección transversal de la capa de SiP sobre la que se ha electrodepositado una capa de Au.

Se puede observar una lámina de oro sobre la superficie de la capa de SiP con un espesor próximo a los 150 nm. La alta rugosidad de la lámina formada se debe al nombrado mecanismo de crecimiento de Volder-Weber que sigue el proceso de fabricación empleado [17].

Observando en detalle la sección transversal de la película de SiP (figuras 5.14), se puede comprobar que la electrodeposición también se realiza en el interior de los poros, llegando incluso a la intercara SiP/Si. La mayor parte de las nanopartículas poseen formas aproximadamente esféricas, con una amplia distribución de tamaño. Además, algunas de las nanopartículas llegan a unirse en el interior de los poros formando agregados alargados.

Con el objetivo de comprobar que los sistemas híbridos SiP-Au fabricados pueden tener unas características ópticas adecuadas para las aplicaciones requeridas, se fabrica una película de SiP formada a una densidad de corriente de $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ durante 4 segundos, para obtener capas de 200 nm de espesor y un tamaño medio de poro de 40 nm. Sobre ella, se electrodeposita oro a una densidad de corriente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante

120 segundos, para reducir la cantidad de oro depositado en el interior de las capas porosas y evitar que se forme una película de Au superficial.

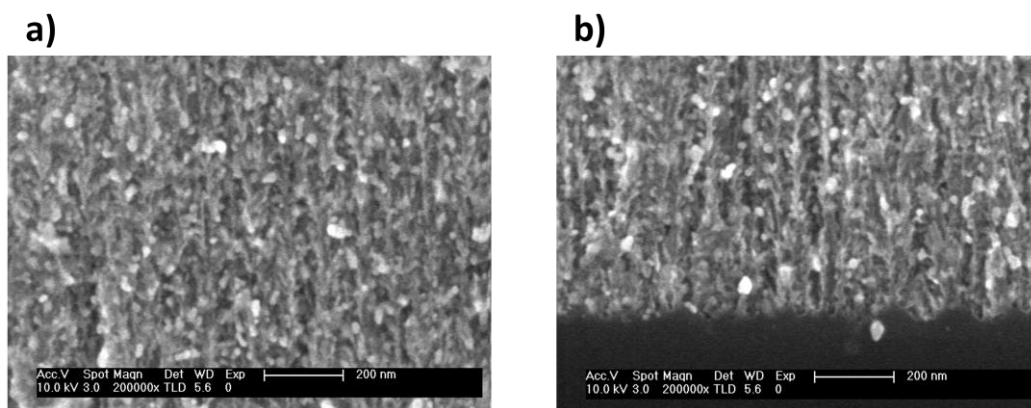


Figura 5.14. Vista de la sección transversal de la capa SiP electrodepositada con Au mostrada en la figura 5.13. **a)** Zona intermedia de la capa. **b)** Intercara Si/SiP.

En la figura 5.15 se muestra la sección transversal de la capa tras la electrodeposición. Se observa que la película de SiP tiene un espesor aproximado de 200 nm y en su interior se encuentran las nanopartículas de Au. Una inspección visual permite observar que la concentración de las nanopartículas de Au en el interior de la capa de SiP es mayor en el fondo de los poros. A pesar de ello, también se encuentran nanopartículas en la superficie de la capa, debido en gran medida a las reacciones de desplazamiento producidas durante el proceso de electrodeposición. La forma de la mayor parte de las nanopartículas es esférica, con una amplia distribución de tamaño, típicamente entre 5 y 40 nm de diámetro.

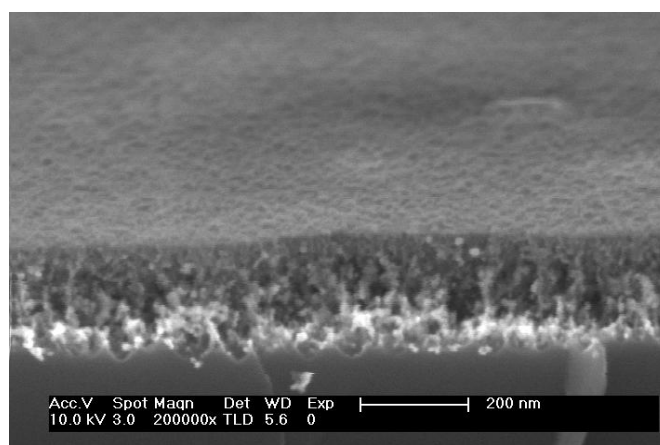


Figura 5.15. Vista transversal de la película de SiP electrodepositada con Au en disoluciones de HAuCl_4 a una densidad de corriente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante 120 s.

En la figura 5.16, se muestra el espectro de reflectancia de la capa de SiP tras la electrodeposición. Alrededor de 550 nm de longitud de onda se observa un hombro de absorción capaz de alterar la interferencia característica producida por la película delgada, de manera análoga que al incorporar nanopartículas de cobre. En este caso, el hombro de absorción se produce a menores longitudes de onda, entre 500 y 600 nm de longitud de onda. Varios estudios han demostrado que la absorción producida por nanopartículas de oro en matrices dieléctricas se centra alrededor de dichas longitudes de onda [38]. La absorción producida por las nanopartículas metálicas es una amplia banda debido a la gran distribución de formas y tamaños de las nanopartículas de Au en el interior de la capa de SiP, como se ha demostrado por las imágenes morfológicas.

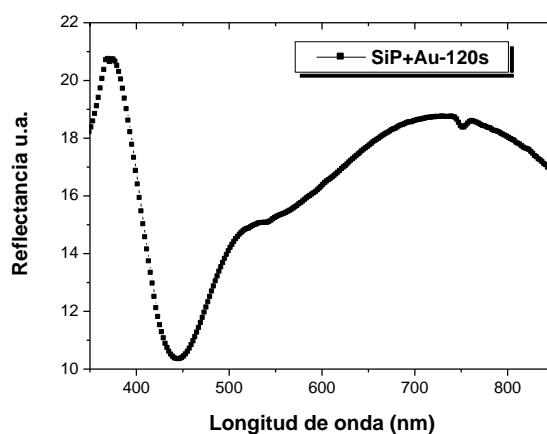


Figura 5.16. Espectro de reflectancia obtenido experimentalmente de la película mostrada en la figura 5.15.

5.3.2. FOTODIODOS METAL/SILICIO/SILICIO POROSO/METAL

Con el objetivo de comprobar el potencial de los sistemas híbridos SiP-Au en la mejora de la eficiencia de células solares, se fabrican estructuras fotodetectoras metal/Si/SiP/metal y sistemas híbridos metal/Si/SiP+Au/metal. El esquema de los dispositivos fabricados se muestra en la figura 5.17.

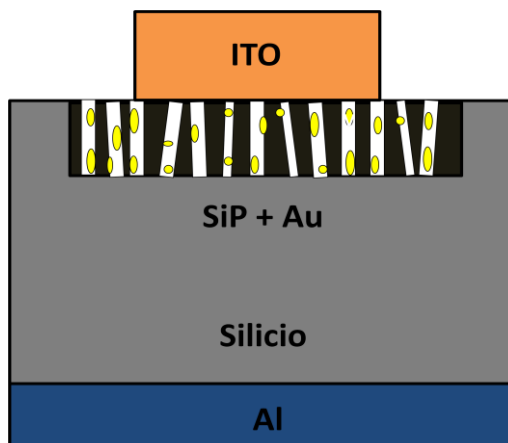


Figura 5.17. Esquema de los dispositivos de cuatro capas formados Al/Si/SiP+Au/ITO.

Para fabricar los dispositivos, como contacto posterior se utiliza la capa de aluminio depositada para la formación del SiP (ver detalles experimentales en el capítulo 2). Tras ello, se fabrican las películas de SiP a densidades de corriente de 60 mA/cm^2 durante 4 segundos. Una vez formada la capa de SiP, se electrodeposita Au a una densidad de corriente de $1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, durante dos tiempos diferentes, 60 y 600 segundos, a partir de las disoluciones precursoras estudiadas en el apartado anterior.

Para completar los dispositivos metal/Si/SiP/metal y poder estudiar su comportamiento fotovoltaico, se deposita una película de óxido semitransparente de indio-estaño (ITO) sobre las películas de SiP mediante pulverización catódica, a una presión típica de $9 \cdot 10^{-7}$ bars. El tiempo de pulverización fue fijado a 60 minutos, para obtener láminas delgadas de 300 nm de espesor. Tras la deposición de la capa, las estructuras se someten a un tratamiento térmico a 550°C durante 10 minutos para mejorar la transparencia y conductividad de las películas de ITO.

En la figura 5.18, se muestran las secciones transversales de los dispositivos formados. Se observa la capa de ITO encima de las capas porosas, sin haberse producido la difusión de la capa en el interior de la película porosa. Adicionalmente, para los dispositivos en los cuales se han realizado las electrodeposiciones de oro se observan las nanopartículas metálicas en el interior de las películas porosas. Se trata de nanopartículas esféricas con una amplia diversidad de diámetros entre 20 y 40 nm. Con el aumento de tiempo en la electrodeposición, aumenta la cantidad de nanopartículas en el interior de la capa.

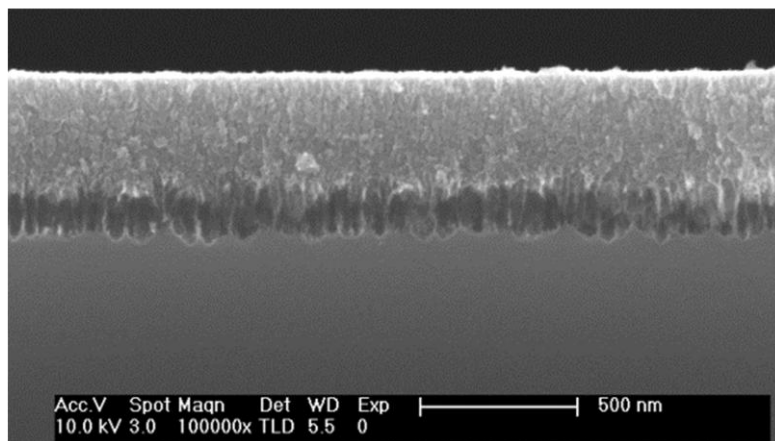
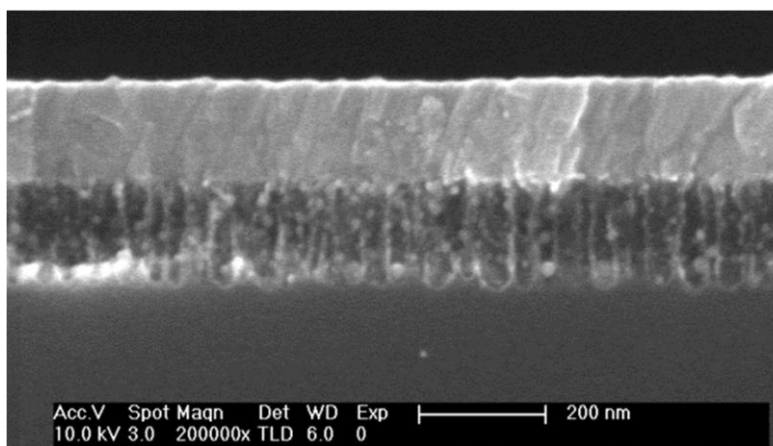
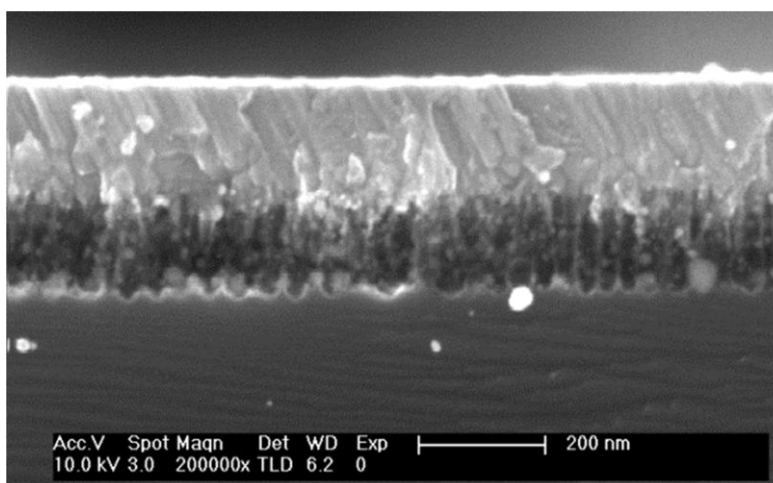
SiP**SiP + Au 60 s****SiP + Au 600 s**

Figura 5.18. Vista transversal de los dispositivos ITO/SiP/Si/Al y de los dispositivos donde se ha electrodepositado Au en el interior de las películas porosas durante tiempos diferentes, 60 segundos y 600 segundos.

5.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTODIODOS

a) Caracterización óptica

Los espectros de reflectancia de los dispositivos tras evaporar las capas de ITO se muestran en la figura 5.19. En la estructura de referencia Al/Si/SiP/ITO, se observa la interferencia de la lámina delgada de SiP, gracias a la transparencia de la capa de ITO.

Al incorporar las nanopartículas metálicas, la reflectancia media del dispositivo en el rango visible disminuye en más de un 50 %. Este efecto es producido principalmente por la absorción de las nanopartículas metálicas, la cual se hace más señalada al aumentar el tiempo en la electrodeposición. Adicionalmente, la señal de interferencia se encuentra desplazada hacia menores longitudes de onda, hecho atribuido al proceso de oxidación de la capa de SiP. Con el aumento del tiempo de electrodeposición, el desplazamiento se hace más acentuado. La oxidación de la capa no sólo se produce en el proceso de electrodeposición. También contribuye el tratamiento térmico realizado tras depositar la capa de ITO.

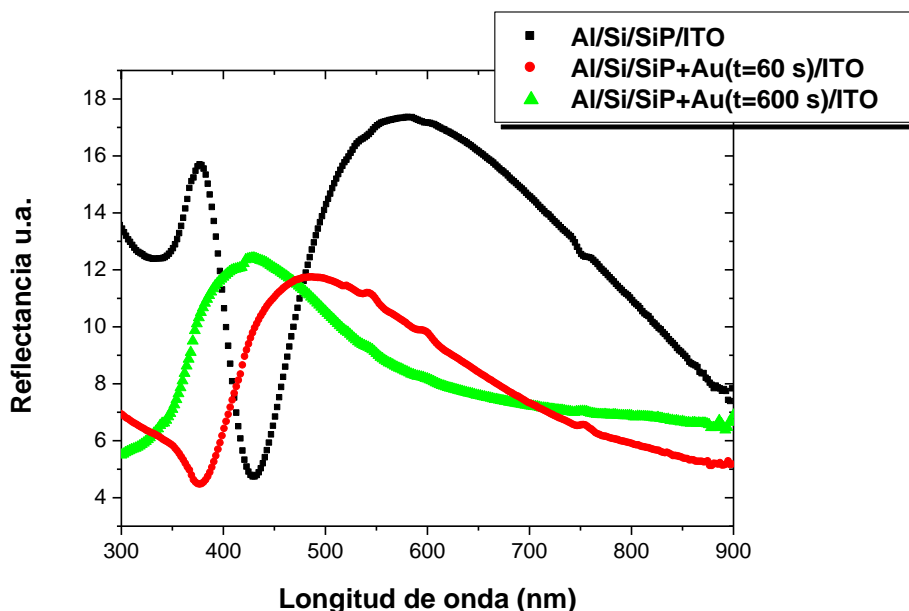


Figura 5.19. Espectros de reflectancia obtenidos experimentalmente para los dispositivos fabricados.

La mayor absorción de luz producida en los dispositivos con Au para longitudes de onda superiores a 500 nm se atribuye principalmente a la dispersión de la luz producida en las nanopartículas metálicas. Esta dispersión produce una disminución en la reflectancia, pero aumenta las ondas electromagnéticas que llegan a la intercara Si/SiP, contribuyendo al aumento en la fotocorriente producida [28, 38].

b) Caracterización eléctrica

Se caracteriza el comportamiento eléctrico de los dispositivos fabricados mediante la medida de las curvas de la corriente transversal en función del voltaje aplicado (I - V), sobre un rango de voltaje de -5 a 2.5 V. Las medidas se realizan entre los contactos metálicos de ITO y aluminio en oscuridad.

En la figura 5.20, se pueden observar las curvas I - V obtenidas para cada uno de los dispositivos fabricados. Las estructuras Al/Si/SiP/ITO sin la incorporación de nanopartículas de Au muestran una conducta rectificante, observada previamente para estructuras similares basadas en metal/Si/SiP/metal [39-40]. El comportamiento rectificante de este tipo de dispositivos es similar al de los diodos formados por metal/aislante/semiconductor (MIS) [41].

Al incorporar las nanopartículas metálicas en las capas porosas, la conducta rectificante de los dispositivos Al/Si/SiP+Au/ITO se vuelve casi simétrica para voltajes positivos y negativos. Además, aumenta la conductividad transversal de las estructuras al incorporar las nanopartículas metálicas, observándose una relación directamente proporcional entre la concentración de nanopartículas metálicas y la conductividad del dispositivo; A mayor tiempo de electrodeposición y, por tanto, una concentración de nanopartículas metálicas superior, mayor es la intensidad de corriente para un voltaje dado en los rangos utilizados.

De este modo, se comprueba que la incorporación de las nanopartículas metálicas produce un aumento en la conductividad de los dispositivos metal/Si/SiP/metal. La relación es directa, un mayor aumento de la conductividad de los dispositivos produce un incremento superior en la fotocorriente generada.

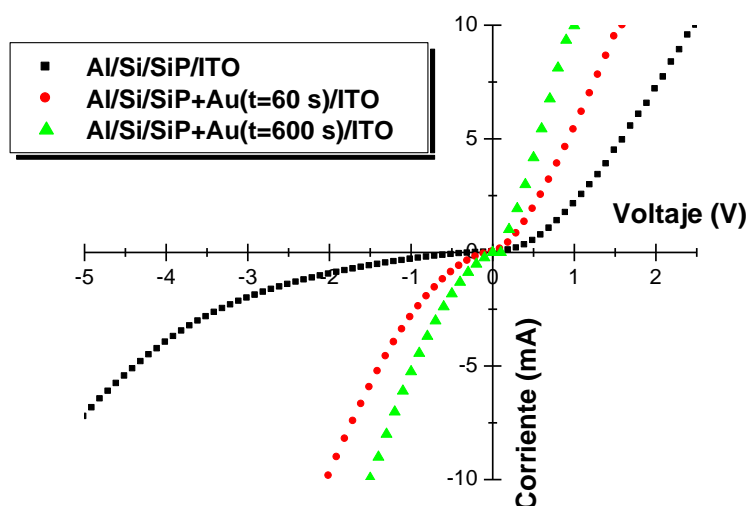


Figura 5.20. Curvas I-V obtenidas experimentalmente en la oscuridad para cada uno de los dispositivos.

c) Fotocorriente

Tras la deposición de ITO se obtienen tres dispositivos de cuatro capas; Al/Si/SiP/ITO y dos dispositivos híbridos Al/Si/SiP+Au($t=60s$)/ITO y Al/Si/SiP+Au($t=600s$)/ITO. La película de ITO formada permite medir la fotocorriente transversal generada de las estructuras gracias a su semitransparencia en el rango visible y a su alta de conductividad. La fotocorriente es medida desde el contacto de ITO al de aluminio, tal y como se indica en la figura 5.21.

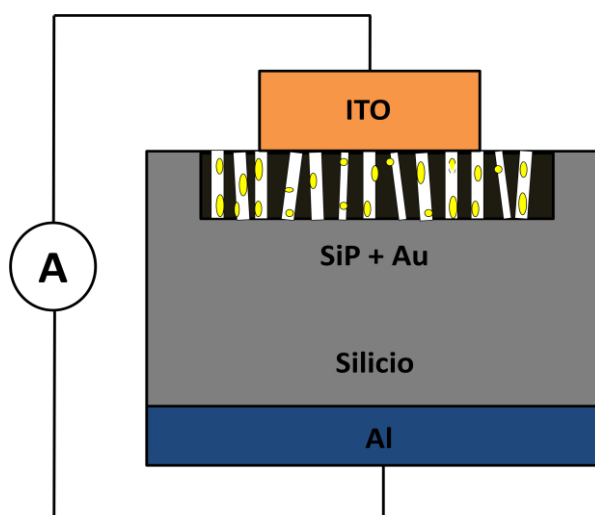


Figura 5.21. Esquema de la medida de fotocorriente de los dispositivos formados.

En la figura 5.22, se presentan la fotocorriente experimental obtenida para cada uno de los fotodetectores estudiados. Se puede observar claramente como la incorporación de nanopartículas de oro en el interior de las películas de SiP aumenta ampliamente la fotocorriente de los dispositivos. Además, se encuentra una relación directa del aumento de la fotocorriente con la incorporación de las nanopartículas: a mayor concentración de nanopartículas, mayor es la fotocorriente generada en las estructuras.

A una longitud de onda de 550 nm, alrededor de la cual se encuentra el máximo del espectro solar y la mayor dispersión de luz de las nanopartículas metálicas de oro, la fotocorriente generada en los dispositivos Al/Si/SiP+Au(t=60 s)/ITO es 10 veces superior a la generada en los dispositivos de referencia Al/Si/SiP/ITO. Para el caso de los dispositivos con mayor cantidad de oro Al/Si/SiP+Au(t=600 s)/ITO, la fotocorriente es 200 veces mayor.

Por tanto, el aumento en la fotocorriente generada por los dispositivos Al/Si/SiP/ITO al incorporar nanopartículas metálicas en el interior de las capas de SiP por electrodeposición, se puede atribuir a dos factores principalmente: la mayor absorción de las estructuras y el incremento en la conductividad de los dispositivos.

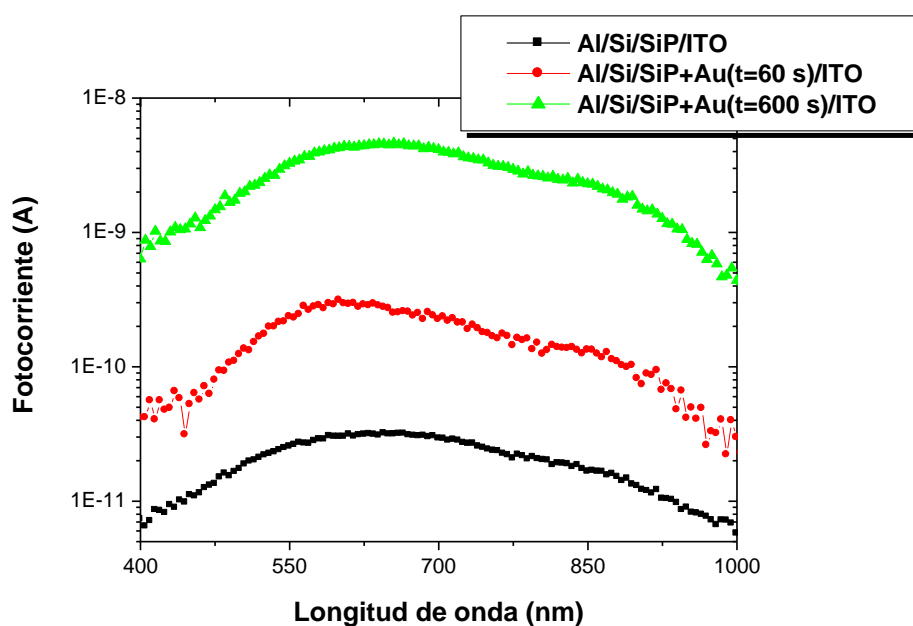


Figura 5.22. *Fotocorriente obtenida experimentalmente en función de la longitud de onda para los tres tipos de fotodiodos fabricados.*

5.4. APLICACIONES BIOMÉDICAS

Una vez demostrado el potencial de los sistemas SiP-metal para el desarrollo de dispositivos fotónicos, se estudia la posible utilización de dichos sistemas en aplicaciones biomédicas.

Una de las principales aplicaciones en biomedicina de las nanopartículas metálicas es la amplificación de la señales Raman de las moléculas que se enlazan en su superficie. La interacción electromagnética de la luz con los metales produce la amplificación de los campos de la luz incidente. Cuando las moléculas se encuentran ligadas en la superficie de las nanopartículas metálicas, la resonancia plasmónica aumenta notablemente la señal Raman de las moléculas, efecto conocido como SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) [42-43]. Este efecto fue descubierto primero en películas delgadas metálicas en el rango de 10-100 nm de espesor [44]. Posteriormente, se demostró que las nanopartículas metálicas producían el mismo efecto de forma localizada [45-46]. Del mismo modo que se produce el aumento en las señales Raman, la resonancia plasmónica de las nanopartículas metálicas puede aumentar la intensidad de la fluorescencia de las moléculas ligadas en su superficie, efecto conocido como SEF (Surface Enhanced Fluorescence) [47-48].

Dentro de este campo científico, el SiP ha sido testado como un eficiente substrato SERS [49]. La deposición controlada de películas de oro y plata en la superficie de las películas de SiP, ha permitido la fabricación de substratos SERS para diversas moléculas con un alto rango de sensibilidad [36, 50-51].

Con el objeto de desarrollar nuevos sistemas biocompatibles para la detección de alta sensibilidad de biomoléculas, se estudian las propiedades de sistemas híbridos silicio poroso-plata (SiP-Ag). Los sistemas SiP-Ag se fabrican mediante la succión capilar de coloides de plata (AgNPs) en las capas porosas (ver detalles experimentales en el capítulo 2 apartado 2.5.3). Dichos sistemas formarían soportes biocompatibles que aumentan las propiedades fluorescentes de diversos fármacos, gracias a las propiedades resonantes de las AgNPs. Con el objetivo de testar el aumento de la fluorescencia de los fármacos en estos sistemas, se estudian las señales de fluorescencia de la emodina al ligarse a la superficie de las AgNPs. La emodina es una antraquinona utilizada principalmente como fármaco antitumoral [52-54]. Se analizan la influencia en las

señales de fluorescencia del fármaco en función de las condiciones de infiltración de los complejos en las capas de SiP.

5.4.1. FLUORESCENCIA DE LOS SISTEMAS SILICIO POROSO-PLATA

Desde el descubrimiento de la fotoluminiscencia del SiP en el rango visible por parte de L.T. Canham [55], ésta ha sido ampliamente estudiada. Se han demostrado tres bandas de fotoemisión. Una principal en el rango visible, cuya señal es una gaussiana centrada en la región roja del espectro electromagnético. Las otras dos bandas corresponden a la zona infrarroja (≈ 0.8 eV) y azul (1.8-2.8 eV) [56]. En general, la fotoemisión en el rango visible del SiP ha sido atribuida principalmente al confinamiento cuántico de la estructura interna del SiP, formada a base de nanocristales de silicio cuyo tamaño llega a ser inferior a 5 nm [57]. Sin embargo, algunos de los fenómenos experimentales observados como su sensibilidad a tratamientos superficiales [58] o su anómala dependencia con la temperatura [59], no se consiguen explicar con esta teoría. Por ello, han surgido nuevos modelos sobre la fotoemisión del SiP tales como la excitación de compuestos químicos o la recombinación vía estados intermedios [60].

Como ejemplo de la eficiente luminiscencia del SiP, en el interior de la figura 5.23 se muestra el espectro obtenido al excitar a 532 nm la sección transversal de la capa de SiP a una distancia de $3\mu\text{m}$ de la intercara SiP/Si. La capa fue formada atacando electroquímicamente el silicio a 80 mA/cm^2 durante 120 segundos en una disolución HF:Etanol (1:2), para obtener capas de alta porosidad con un espesor de $6\mu\text{m}$. La señal de fluorescencia observada se basa en una banda ancha centrada en 756 nm, debido a la amplia distribución de nanocristales.

La incorporación de metales en el interior de las capas de SiP generalmente disminuyen la intensidad de la fluorescencia de las capas. Sin embargo, pueden generar nuevas bandas de fotoemisión, gracias a que la incorporación de los metales pueden producir nuevos niveles energéticos [61-62].

Para testar la eficiencia de los sistemas SiP-Ag a la hora de aumentar la fluorescencia de las biomoléculas, se realiza un estudio sobre las señales de fluorescencia del fármaco emodina. Previamente, se ha demostrado que la emodina muestra bandas de fluorescencia centradas en 732 nm al ser excitadas a 532 nm en presencia de monómeros [63]. Las señales pueden variar al encontrarse en forma de agregados. De igual manera, se ha mostrado su efecto SEF al asociarse a coloides de plata, sin prácticamente variar la forma de la señal [64-65]. Estas bandas solapan con la fluorescencia del SiP, lo que en principio pudiese suponer un problema a la hora de estudiar las señales de fluorescencia del fármaco.

Con el objetivo de conocer si los sistemas SiP-Ag pueden utilizarse como eficientes substratos SEF, se fabrican dos tipos de sistemas: SiP y emodina (SiP-Em) sin presencia de las AgNPs, y el sistema de referencia SiP-Ag, sin el fármaco. Ambos sistemas fueron fabricados en condiciones atmosféricas en disoluciones de metanol (ver capítulo 2 apartado 2.5.3 para detalles experimentales). En ambos casos, se encontraron señales de fluorescencia similares a las mostradas por las capas de SiP [66]. Por tanto, al incorporar la emodina en el interior del SiP sin AgNPs, la fluorescencia del fármaco se solapa con la del SiP, impidiendo su detección. Además, la incorporación de nanopartículas de plata no aumenta la fotoluminiscencia del SiP.

El espectro de fluorescencia obtenido al infiltrar conjuntamente la emodina con las nanopartículas de plata en las películas de SiP (SiP/Em-Ag) se muestra en la figura 5.23. El sistema se fabricó a partir de disoluciones de metanol en condiciones atmosféricas (Em-Ag/MeOH). El espectro de fluorescencia fue tomado al excitar a 532 nm la sección transversal de las capas de SiP a una distancia de 3 μm de la intercara Si/SiP. Se puede observar un claro efecto del aumento de la fluorescencia del fármaco. Comparada con la fluorescencia de la capa de SiP, la intensidad de la señal es más de 10 veces superior.

La señal de fluorescencia de los sistemas de SiP/Em-Ag es una gaussiana cuyo centro se encuentra a 730 nm. El centro de la gaussiana se encuentra desplazado hacia menores longitudes de onda con respecto a la señal de la capa de SiP tras su formación. Además, la señal se vuelve más simétrica que en el caso del SiP. La forma de la señal indica mayoritariamente la presencia de emodina. En este caso, la amplificación de la fluorescencia de la emodina se incrementa, enmascarando la respuesta fotoluminiscente

del SiP. La forma de la señal indican la presencia de monómeros de emodina y la ausencia de agregados, cuyos picos de fluorescencia se corresponden con longitudes de onda menores [64]. Además, no se encuentra ningún cambio en su señal al estar introducida en la capa porosa.

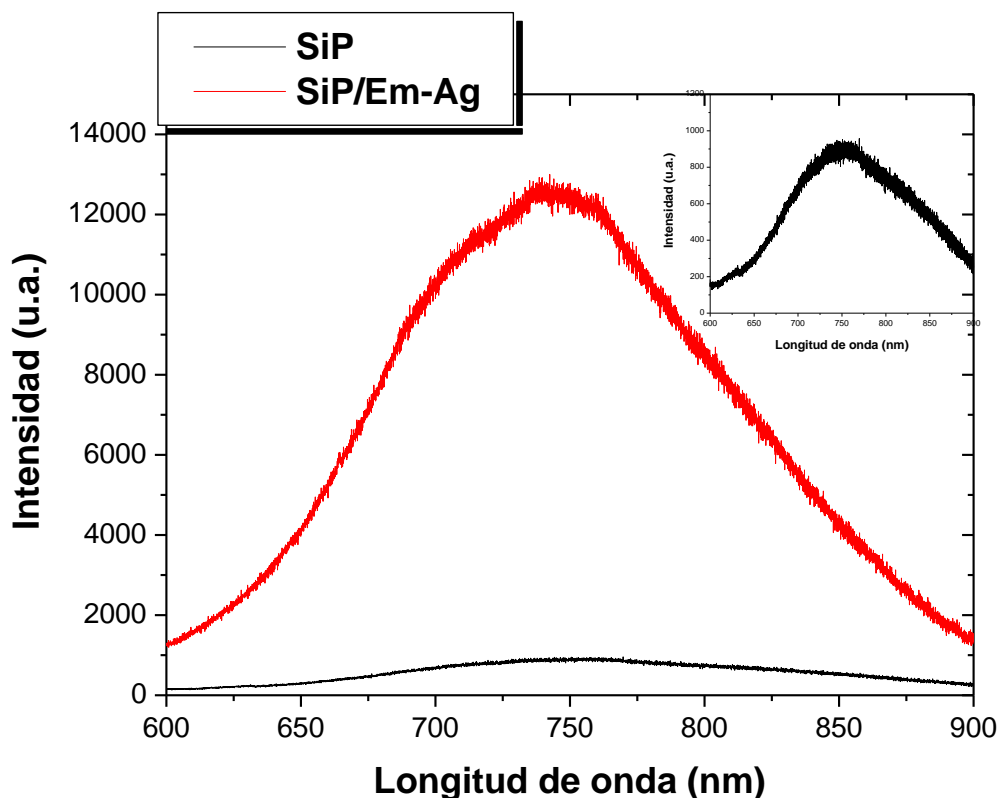


Figura 5.23. Espectros experimentales de fluorescencia obtenidos al excitar a 532nm la sección transversal de las capas de SiP a una distancia de 3 μm de la intercara Si/SiP para la capa de SiP de referencia y de los sistemas SiP/Em-Ag. En el interior, zoom de la señal de fluorescencia de la capa de referencia.

En la figura 5.24 (a), se muestra la morfología de la superficie de la capa porosa tras introducir los complejos Em-Ag en disoluciones de metanol (Em-Ag/MeOH). Se puede observar que la capa es homogénea y que se encuentran algunos agregados de tamaño micrométrico encima de ella, los cuales no se han conseguido eliminar con el proceso de limpieza. Observando en detalle los restos superficiales (figura 5.24 (b)), se pueden observar pequeñas nanopartículas entre 50 y 100 nm de diámetro que se van uniendo formando los tipos de agregados observados. Se intuye que este tipo de agregados deberían de ser coloides de plata que se han unido entre sí, y no se han

conseguido introducir en la capa porosa. Analizando la composición de los agregados por EDX (figura 5.24 (c)), se confirma que éstos están formados principalmente por coloides de plata, debido a la cantidad de plata obtenida, por encima del 5% en peso. En el resto de la capa porosa, no se observa prácticamente plata, cuya concentración se reduce a un 0.08%. Sin embargo, se observa una gran cantidad de carbono frente a las capas de SiP de referencia. Estas cantidades, por encima del 10% tanto en los restos superficiales como en la capa porosa, se atribuyen a la presencia del fármaco, cuya cantidad infiltrada si es suficiente para detectarla por EDX.

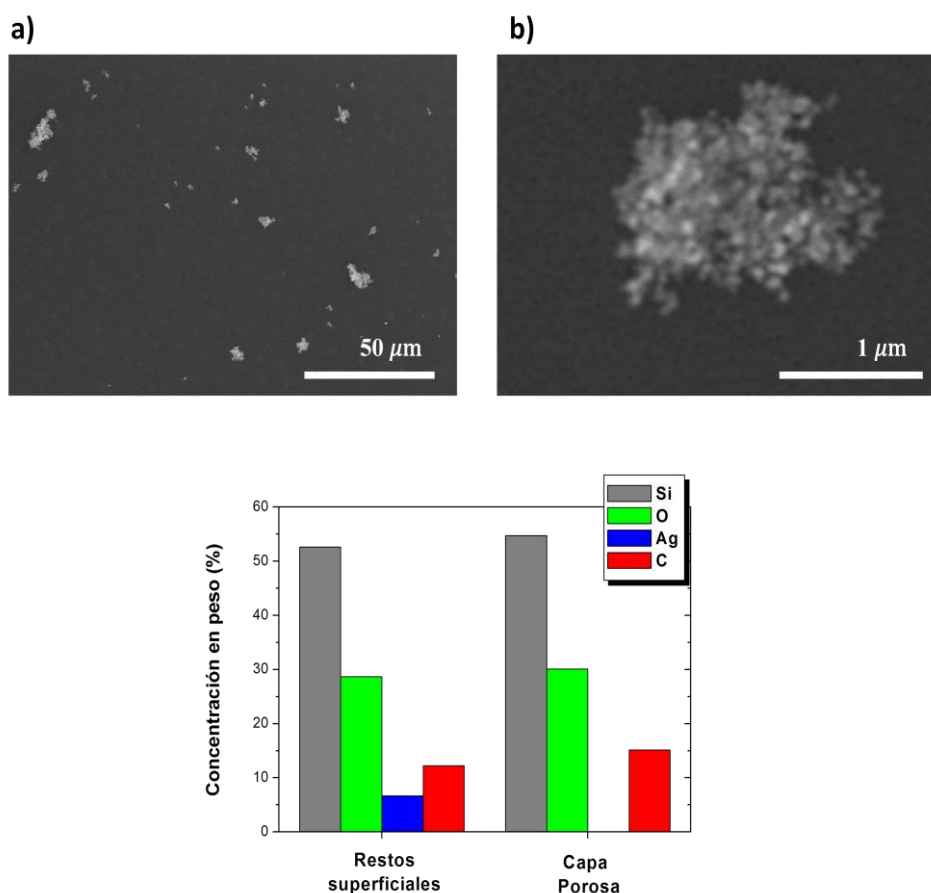


Figura 5.24 a) Imagen de la superficie de la capa SiP tras introducir los complejos Em-Ag desde disoluciones de metanol (Em-Ag/MeOH). b) Zoom sobre uno de los restos superficiales d c) Concentraciones en peso obtenidas por EDX de la capa de SiP y de los restos superficiales.

Se analiza la presencia de plata en el interior de las capas de SiP. En la figura 5.25, se observan imágenes de la sección transversal de la capa junto con el perfil de concentración obtenido por EDX. En las imágenes por microscopía electrónica se puede comprobar la homogeneidad de la capa en profundidad, siendo de hasta 6 μm de

espesor. Sin embargo, en el interior de los poros no se observa presencia alguna de las nanopartículas metálicas, como sucediese en los sistemas SiP-Cu y SiP-Au estudiados anteriormente. Por otro lado, a partir del perfil de concentración obtenido por EDX se puede apreciar que prácticamente no se encuentra señal de plata, siendo en todos los casos inferior al 0.5% de la concentración total, excepto en la intercara SiP/aire (punto obtenido a 6 μm de distancia de la intercara Si/SiP) donde su concentración aumenta hasta el 1.26% de la total. La alta concentración de carbono en el interior de las capas puede asociarse a la presencia del fármaco. Esta concentración disminuye a medida que se analiza el interior de la capa. Sin embargo, la presencia de carbono también en el silicio cristalino (a una distancia de -2 μm de la intercara Si/SiP), indica que parte de esta concentración viene dada por la presencia de restos orgánicos.

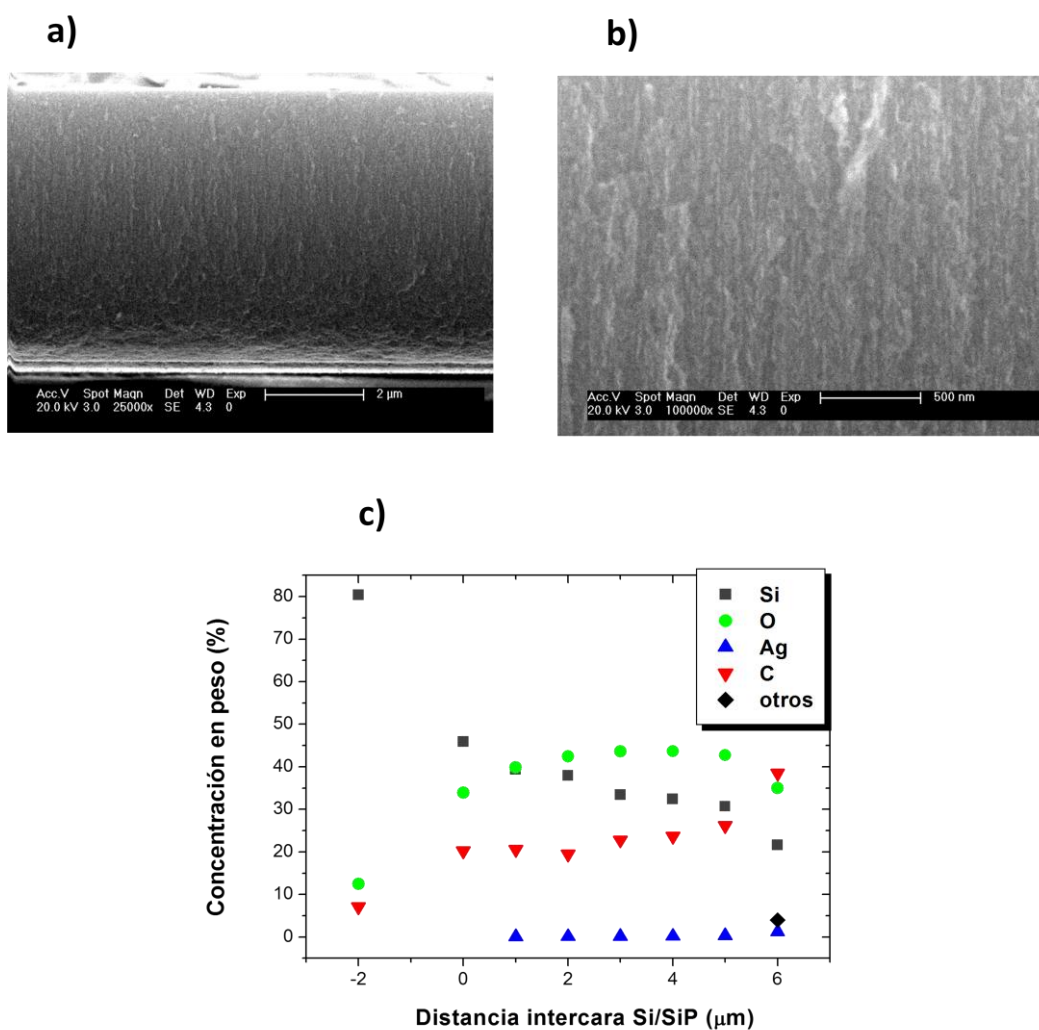


Figura 5.25. a) Imagen de la sección transversal de la capa de SiP con Em-AgNPs/ H_2O . b) Zoom de la zona central de la capa. c) Perfil de concentración obtenido por EDX en la sección transversal de la muestra.

5.4.2. INFLUENCIA DEL DISOLVENTE EN EL AUMENTO DE LA FLUORESCENCIA

A la hora de fabricar los sistemas SiP/Em-Ag, se estudia la influencia en la señal de fluorescencia del disolvente utilizado en las disoluciones de los complejos Em-Ag al formar los sistemas. Para ello, se utilizan dos tipos de disoluciones con dos disolventes diferentes: metanol (Em-Ag/MeOH) y agua destilada (Em-Ag/H₂O), con concentraciones equivalentes de los agregados Em-Ag. En paralelo, también se estudia la señal de fluorescencia cuando la emodina va enlazada a la proteína albúmina de suero bovino (BSA). La albúmina de suero es una de las proteínas solubles más comunes en el cuerpo de todos los animales vertebrados y tiene un enorme interés biológico, debido a que puede unirse a todo tipo de sustancias y ser de principal importancia en los procesos de transporte y regulación de las sustancias adheridas [67]. Dentro de sus aplicaciones actuales, la proteína se liga a diferentes fármacos para facilitar su transporte y liberación [68-70]. Para los complejos de emodina ligados a la proteína BSA (Em-BSA), se ha demostrado previamente efectos plasmónicos entre los enlaces del fármaco y la proteína, al enlazarse en la superficie de AgNPs [71-72]. Por ello, se espera un aumento en la fluorescencia con respecto a la obtenida con los complejos Em-Ag. Este tipo de sistemas se fabrican a partir de disoluciones acuosas (Em-BSA/Ag/H₂O).

En la figuras 5.26 a) y b) se muestra la superficie de la capa de SiP tras introducir los complejos a partir de disoluciones acuosas Em-Ag/H₂O. Al igual que en la muestra formada a partir de disoluciones de metanol (Em-Ag/MeOH, figura 5.24), se puede observar que la superficie de la capa porosa es homogénea y que se encuentran algunos agregados de tamaño micrométrico que no se han conseguido eliminar con el proceso de limpieza superficial. Sin embargo, la cantidad de restos superficiales es menor y el tamaño medio de los mismos también disminuye frente a los sistemas formados a partir de disoluciones de metanol. Analizando la concentración en peso por EDX (figura 5.26 (c)) de las posiciones 1 y 2 de la figura 5.26 b) se comprueba que los restos superficiales son aglomeraciones principalmente de las AgNPs, debido a la cantidad de plata detectada, por encima del 10%. En el resto de la superficie de la capa la presencia de plata es irrisoria, obteniéndose solamente un 0.2 % de la concentración total en peso.

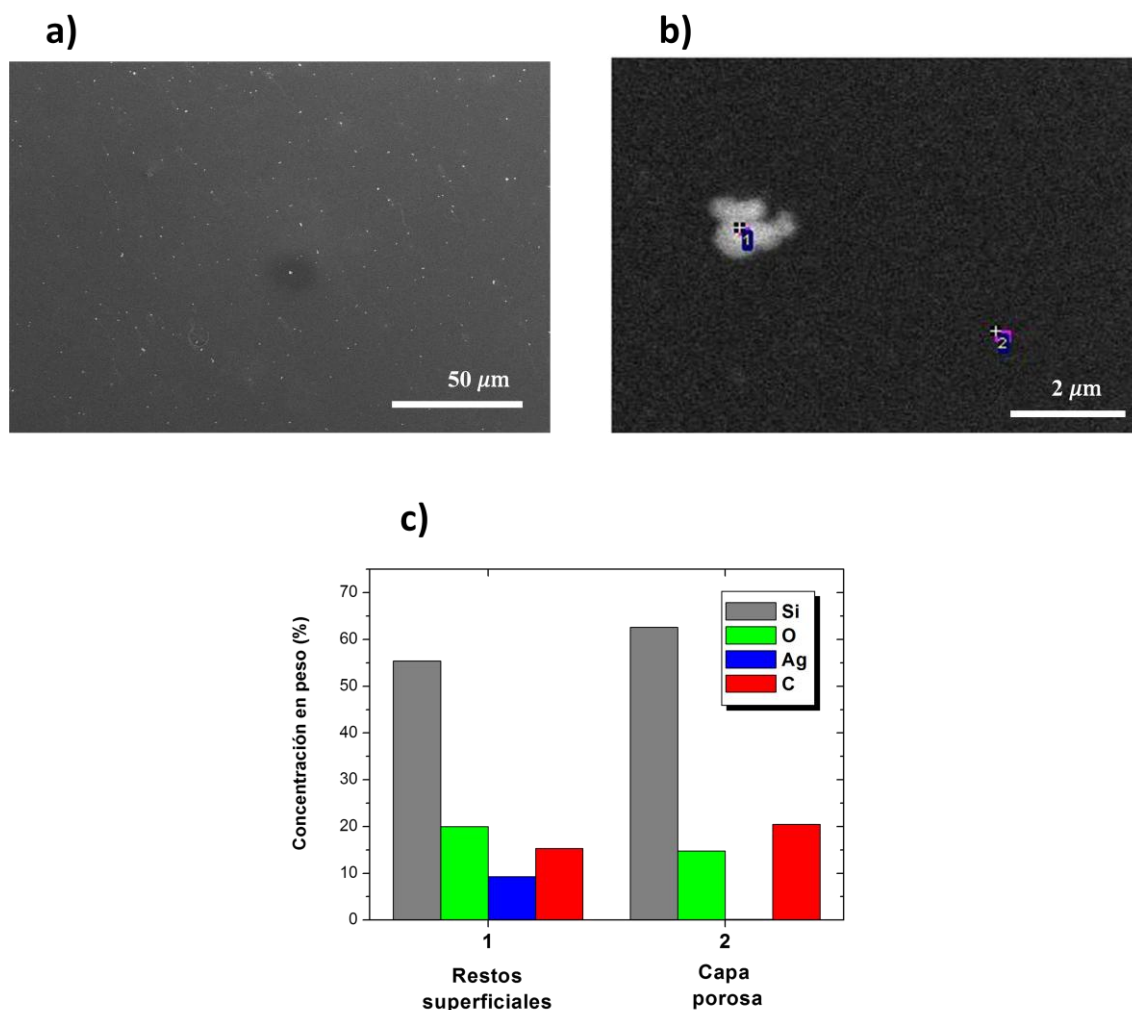


Figura 5.26. a) Imagen de la superficie de los sistemas SiP/Em-Ag formados a partir de disoluciones acuosas (Em-Ag/H₂O). b) Zoom de los agregados superficiales. c) Concentración en peso calculado por EDX en los puntos 1 y 2 de la imagen b.

La morfología de los sistemas de SiP formados a partir de disoluciones Em-BSA/Ag/H₂O (figura 5.27) es similar a la obtenida al infiltrar los complejos Em-Ag desde disoluciones acuosas (figura 5.26). Se vuelve a observar la homogeneidad de la capa con diferentes agregados en su superficie. Dichos agregados, aumentan de tamaño frente a los obtenidos al infiltrar los complejos Em-Ag sin BSA en disoluciones acuosas. Sin embargo, siguen siendo de menor tamaño que los obtenidos al formar los sistemas desde disoluciones de metanol

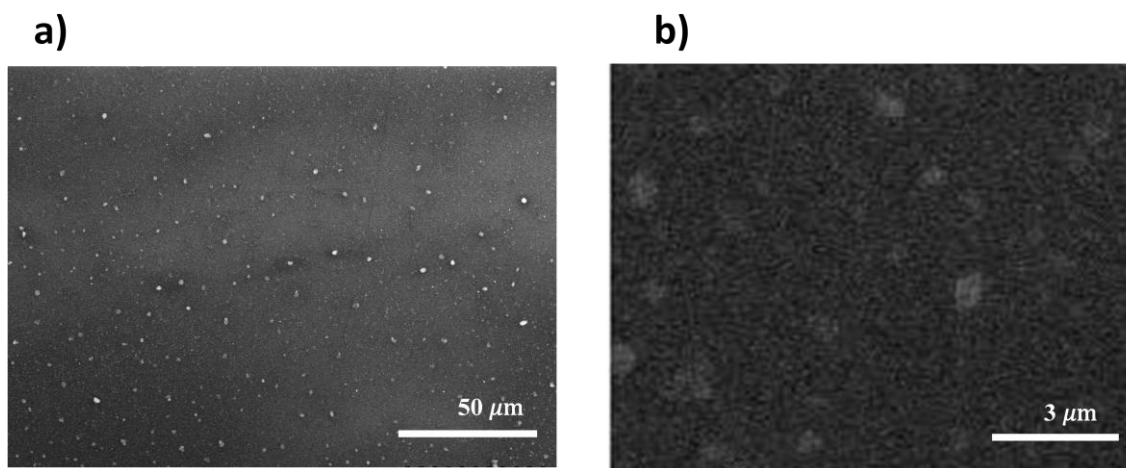


Figura 5.27. *Imágenes de la superficie de la capa de SiP cargada con Em-BSA/Ag/H₂O.*

Tras la infiltración de los diferentes agregados en las películas de SiP, se caracteriza la reflectancia de las capas con el objetivo de estudiar detalladamente tanto la infiltración del fármaco, como la absorción por parte de las nanopartículas metálicas. En la figura 5.28, se muestran los espectros de reflectancia recogidos. Para la capa de referencia se observa un espectro interferencial producido por la lámina delgada. Al incorporar los complejos Em-Ag en el interior de las capas, se produce un desplazamiento de los picos de la interferencia de la capa. Dicho desplazamiento se atribuye a un cambio en el índice de refracción efectivo de la película porosa, debido a la infiltración de los agregados. Adicionalmente, se muestra una mayor absorción de los sistemas, dada la reducción de la reflectancia media. Sin embargo, no se aprecia un cambio en la interferencia procedente de la absorción de las nanopartículas metálicas, como se observó anteriormente en los sistemas SiP-Cu y SiP-Au.

Al infiltrar los agregados Em-Ag desde disoluciones acuosas, el desplazamiento de los picos de la señal de reflectancia es más acentuado que cuando los complejos son incorporados desde disoluciones de metanol. El mayor desplazamiento se atribuye a una mayor infiltración de los complejos en las capas porosas. Adicionalmente, se estima que la menor reflectancia de la capa es producida por la absorción por parte tanto de las moléculas de emodina, como de las nanopartículas de plata. Sin embargo, no se encuentra ningún indicio de absorción resonante de las nanopartículas metálicas.

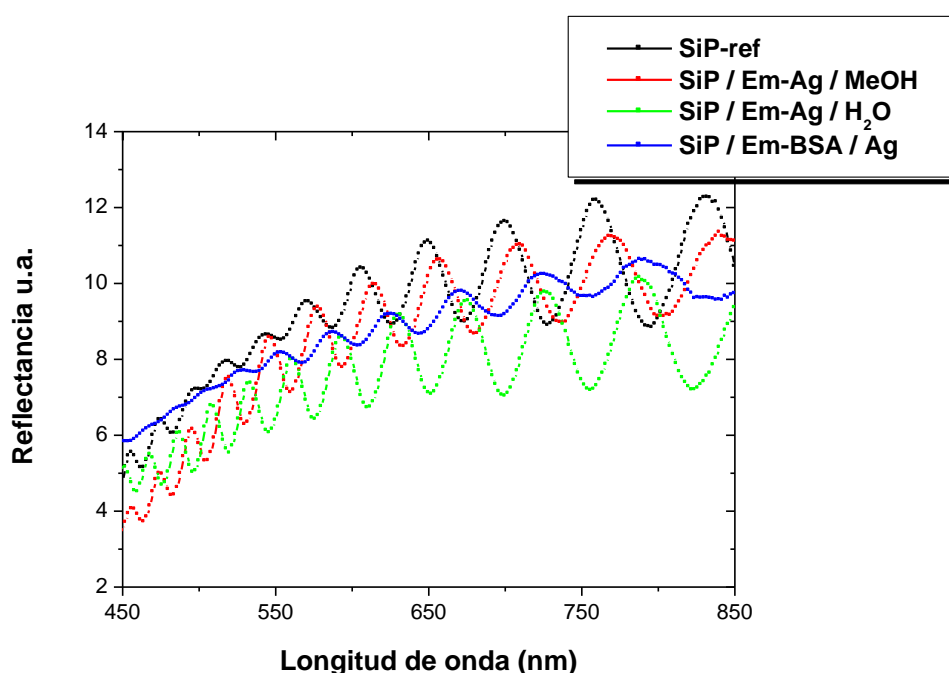


Figura 5.28. Espectros de reflectancia experimentales para las capas de SiP de referencia (SiP-ref) y los sistemas SiP-Ag formados a partir de disoluciones Em-Ag/MeOH, Em-Ag/H₂O y Em-BSA/Ag/H₂O.

Al incorporar los complejos Em-BSA junto con las nanopartículas de plata, el desplazamiento en los picos de reflectancia es similar a los encontrados para los sistemas Em-Ag/H₂O. Este comportamiento se atribuye a que el cambio en el índice de refracción efectivo de la capa porosa es similar al de los sistemas Em-Ag/H₂O. Sin embargo, se produce una menor absorción y los picos de reflectancia no son tan notables. Estos efectos pueden ser atribuidos a una mayor cantidad de restos superficiales observados por SEM, los cuales podrían alterar la señal de interferencia.

Se analizan las señales de fluorescencia de los sistemas formados. Para ello, se excita a 532 nm la sección transversal de las capas de SiP a una distancia de 3 μm de la intercara Si/SiP. En la figura 5.29, se muestran los espectros de fluorescencia obtenidos para cada uno de los sistemas.

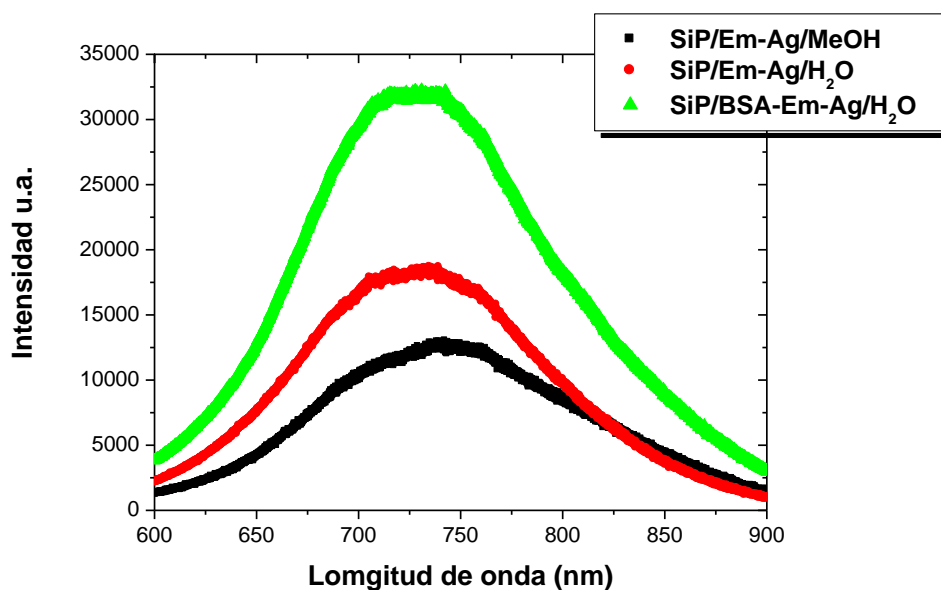


Figura 5.29. Espectros de fluorescencia recogidos al irradiar a 532nm la sección transversal de las capas de SiP a un punto situado a 3 μ m de la intercara Si/SiP para los sistemas fabricados en condiciones atmosféricas..

Para todos los sistemas estudiados, se observa un aumento de la señal de fluorescencia con respecto a la señal obtenida de los sistemas de SiP con emodina sin nanopartículas de plata. Para los complejos Em-Ag, la intensidad de la fluorescencia es mayor cuando los complejos son introducidos desde disoluciones acuosas que usando metanol como disolvente. Cuando la emodina va ligada a la proteína BSA, la fluorescencia es aún mayor, siendo la intensidad de la señal hasta tres veces superior a la intensidad del sistema SiP/Em-Ag/MeOH.

Al formar los sistemas a partir de disoluciones acuosas, la señal de fluorescencia se basa en una gaussiana cuyo centro de la señal se encuentra desplazado a 730 nm, al igual que sucede con la señal de fluorescencia de los sistemas SiP/Em-Ag formados a partir de disoluciones metanol [73]. Sin embargo, la intensidad de la señal aumenta en casi un 50 %. Este aumento de la señal se atribuye a una mayor infiltración de los agregados Em-Ag en el interior de las capas de SiP. Esta mayor infiltración ha sido comprobada en los desplazamientos producidos en los picos de interferencia de los espectros de reflectancia. A partir de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica, se puede asumir que al formar los sistemas desde disoluciones de metanol, los coloides de plata son más proclives a unirse entre sí, formando agregados de tamaño

superior al de los poros. Esto produce una mayor cantidad de restos superficiales. Además, estos restos son de mayor tamaño que los observados cuando los sistemas son formados por disoluciones acuosas. Estos hechos conllevan una menor infiltración de los agregados, produciendo un menor aumento en la intensidad de la fluorescencia de la emodina.

Por otro lado, cuando la emodina viene ligada con la proteína BSA, la señal de fluorescencia no varía frente a los agregados Em-Ag/H₂O. Sin embargo, la intensidad de la fluorescencia se ve incrementada en casi el doble. En este tipo de sistemas, se ha demostrado una mayor modificación en los espectros de reflectancia. Sin embargo, el desplazamiento de la interferencia postula que la infiltración de los agregados es similar a los sistemas formados en disoluciones Em-Ag/H₂O. Por tanto, el aumento en la intensidad de la fluorescencia frente a la señal de los sistemas SiP/Em-Ag/H₂O se atribuye principalmente a la resonancia de energía transferida entre la proteína, que hace de donante, y la emodina que actúa como receptor [74].

Por tanto, el disolvente de la disolución desde la que se obtienen los sistemas híbridos juega un papel importante en los factores de aumento de la fluorescencia del fármaco. Al introducirse los complejos Em-Ag desde disoluciones acuosas, se ha observado una mayor infiltración frente a las disoluciones de metanol. Adicionalmente, se observan menores restos superficiales de agregados de los coloides de plata y éstos son de menor tamaño. Este comportamiento provoca un mayor aumento de la fluorescencia, siendo su intensidad un 47.2 % superior frente a los sistemas formados mediante disoluciones de metanol. Adicionalmente, al incorporar la emodina junto a la proteína BSA en disoluciones acuosas, la intensidad de la señal de fluorescencia del fármaco se incrementa hasta el doble frente a las señales recogidas por los sistemas Em-Ag/H₂O.

Entre el metanol y el agua destilada, se han encontrado mayores aumentos en la fluorescencia cuando los complejos son introducidos desde disoluciones acuosas. La diferencia en la infiltración de los complejos Em-Ag en función del disolvente se atribuye a diferentes factores. Por un lado, a la diferencia en la viscosidad de los disolventes. Por otro, al comportamiento hidrófobo de las películas de SiP. Ambos factores contribuyen a que desde las disoluciones acuosas, la cantidad de complejos Em-Ag infiltrados en el interior de las capas de SiP sea superior.

5.4.3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE INFILTRACIÓN

Con el objetivo de incrementar la concentración de complejos de Ag en el interior de las capas de SiP y aumentar así el efecto SEF de la emodina, se estudian nuevos métodos de infiltración. En el presente caso, se varía las condiciones de infiltración de los complejos de Em-Ag en el interior de las capas de SiP. Para ello, la infiltración por succión capilar se realiza en condiciones de vacío (ver capítulo 2 apartado 2.5.2 para detalles experimentales), en lugar de en condiciones atmosféricas cómo se formaron los sistemas anteriores. Previamente, se ha demostrado un aumento en la infiltración de cristales líquidos en el interior de las capas de SiP al realizarse bajo estas condiciones [75].

Para poder comparar las dos condiciones de infiltración estudiadas (atmosférica y vacío), los sistemas en vacío se forman a partir de las mismas disoluciones: Em-Ag/MeOH, Em-Ag/H₂O y Em-BSA/Ag/H₂O. En la figura 5.30, se muestran los espectros de fluorescencia obtenidos al excitar a 532 nm la parte transversal de las capas a una distancia de 3 μm de la intercara Si/SiP.

Se puede observar un comportamiento muy diferente al obtenido cuando los sistemas son formados en condiciones atmosféricas. En este caso, el mayor aumento de la intensidad de la señal de fluorescencia se produce cuando los agregados Em-Ag son introducidos en las capas de SiP a partir de disoluciones de metanol (SiP/Em-Ag/MeOH). La intensidad de la señal es casi del doble a la obtenida al formar el sistema en condiciones atmosféricas y llega a ser de hasta 24 veces superior frente a la capa de SiP infiltrada con Em sin nanopartículas de plata. Adicionalmente, la forma de la señal no varía frente a las obtenidas en condiciones atmosféricas.

Cuando los agregados Em-Ag son infiltrados en las capas porosas desde disoluciones acuosas, la intensidad de la fluorescencia disminuye un factor tres frente a los mismos sistemas formados en condiciones atmosféricas. Aún así, este tipo de sistemas aumenta la intensidad de la fluorescencia hasta un factor cinco frente a las capas de SiP con emodina, sin AgNPs. La forma de la gaussiana de la señal no varía frente a los sistemas formados en condiciones atmosféricas.

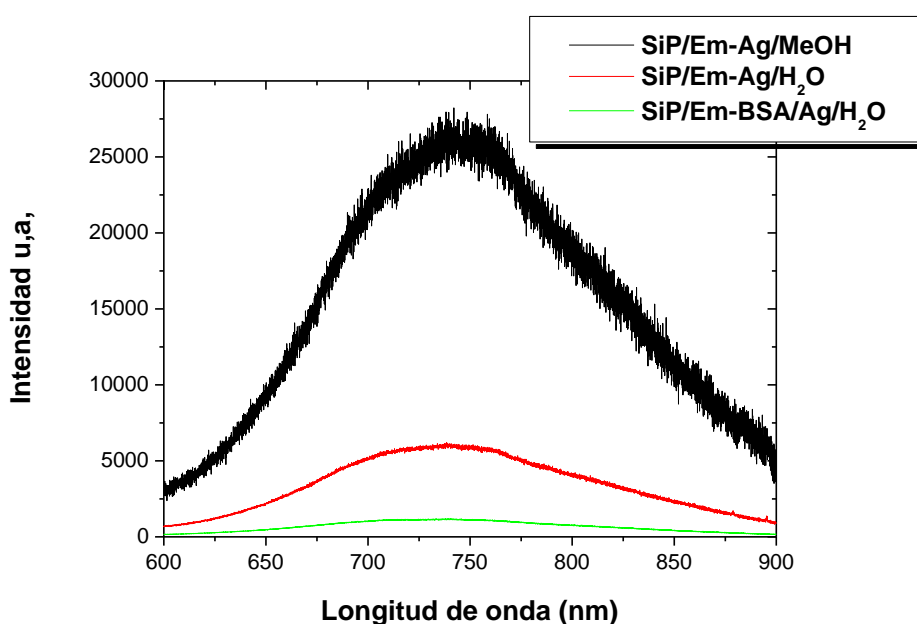


Figura 5.30. Espectros de fluorescencia experimentales al excitar la sección transversal de las capas de SiP a 532 nm a una distancia de 3 μm para los sistemas SiP/Em-Ag/MeOH, SiP/Em-Ag/H₂O y SiP/Em-BSA/Ag/H₂O formados en condiciones de vacío.

El mayor cambio en las señales de fluorescencia se produce en la infiltración del complejo Em-BSA/Ag, donde la señal de fluorescencia es prácticamente similar a la obtenida por la capa de SiP tras su formación. Por tanto, no se produce infiltración de los agregados en el interior de las capas. Este comportamiento es consecuencia directa de las condiciones de vacío, las cuales afectan a la estructura de la proteína BSA, alterando los enlaces entre el fármaco y las AgNPs.

Se caracteriza la morfología de las capas para certificar alguna diferencia en comparación con las muestras fabricadas en condiciones atmosféricas. En la figura 5.31, se muestran las imágenes de la superficie de la capa de SiP para los sistemas formados con Em-Ag/MeOH en vacío. En comparación con los mismos sistemas formados en condiciones atmosféricas (figura 5.24) se observan una menor cantidad de restos superficiales. Además, estos restos formados principalmente por aglomeraciones de AgNPs, son de menor tamaño que los observados para los sistemas en condiciones atmosféricas.

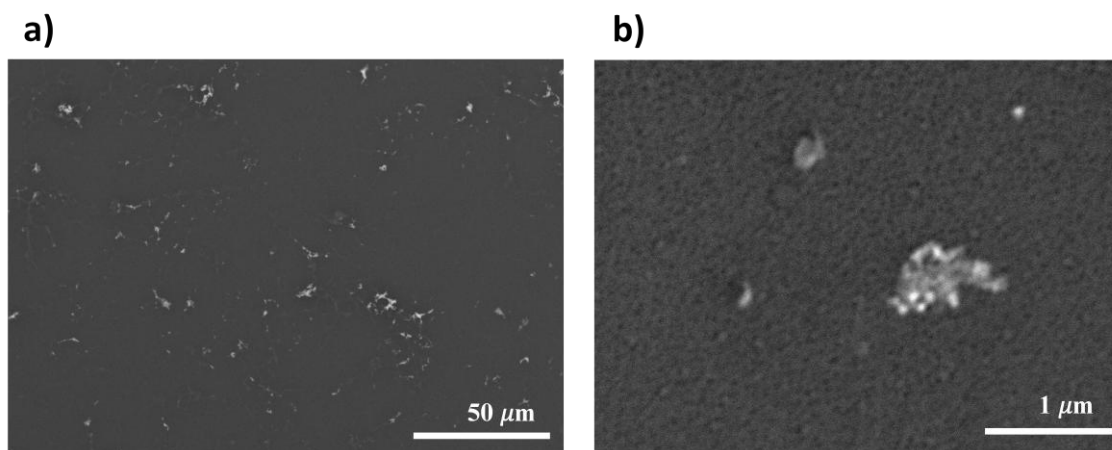


Figura 5.31. *Imágenes de la superficie de los sistemas SiP/Em-Ag/MeOH formados en condiciones de vacío.*

Se analiza la reflectancia de los sistemas con el objetivo de encontrar una relación con las señales de fluorescencia encontradas. En la figura 5.32, se muestran los espectros obtenidos experimentalmente. Al igual que ocurriese en los sistemas fabricados en condiciones atmosféricas, se puede observar la interferencia de la lámina delgada para la capa de SiP de referencia. Al incorporar los complejos Em-Ag, se aprecia una reducción de la reflectancia debido a la absorción por parte de los complejos Em-Ag. Además, se observa un desplazamiento de los picos hacia mayores longitudes de onda, gracias al cambio del índice de refracción efectivo de la capa. Sin embargo, en este caso, se encuentra un mayor desplazamiento de los picos y absorción para los sistemas formados a partir de disoluciones de metanol, al contrario que en los sistemas fabricados en condiciones atmosféricas.

Por tanto, las condiciones con las que se fabrican los sistemas tienen una gran influencia en la incorporación de los complejos dentro de las capas porosas. En condiciones de vacío, aumenta la eficiencia de los SiP/Em-Ag/MeOH, siendo la señal de fluorescencia de la emodina en el interior de las láminas de SiP del doble frente a los mismos sistemas fabricados en condiciones atmosféricas. Sin embargo, al incorporar los complejos Em-Ag desde disoluciones acuosas en condiciones de vacío, la intensidad de la fluorescencia del fármaco disminuye frente a los mismos sistemas fabricados en condiciones atmosféricas. A pesar de ello, sigue aumentando la señal de fluorescencia frente a los sistemas SiP-Em sin nanopartículas de plata.

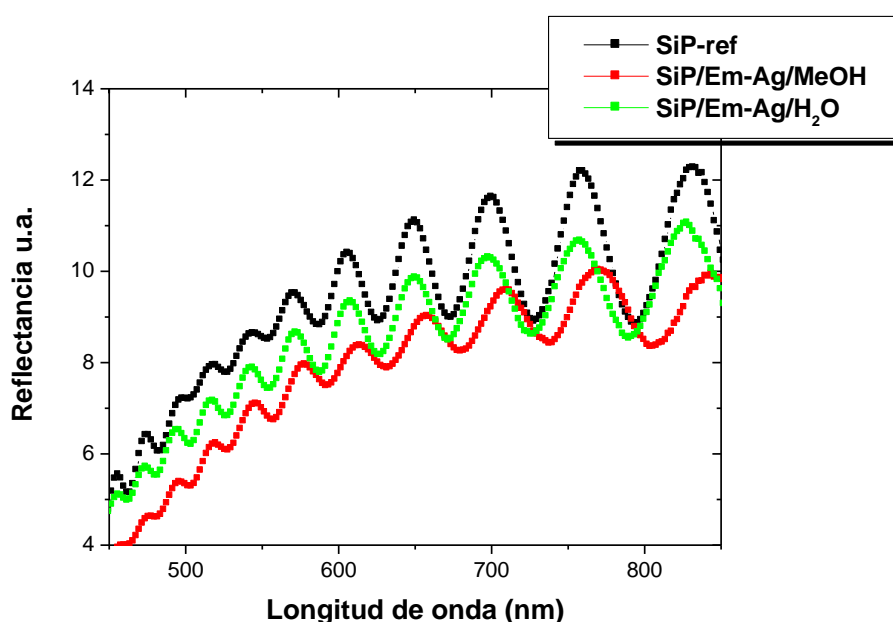


Figura 5.32. Espectros de reflectancia de los sistemas SiP/Em-Ag/MeOH y SiP/Em-Ag/H₂O fabricados en condiciones de vacío.

5.5. CONCLUSIONES

En el presente capítulo, se han presentado posibles aplicaciones para los sistemas híbridos SiP-metal fabricados. En particular, se han mostrado los resultados obtenidos en la fabricación de tres tipos de sistemas híbridos diferentes: sistemas SiP-Cu fabricados mediante la nucleación de nanopartículas de cobre a través de reacciones de desplazamiento asistidas por luz. Sistemas SiP-Au producidos tras la electrodeposición de nanopartículas de oro en el interior de la capa porosa. Y sistemas SiP-Ag, obtenidos por succión capilar de coloides de plata suspendidos en disolución.

En primer lugar, se ha demostrado que las reacciones de desplazamiento para depositar nanopartículas de cobre sobre silicio cristalino tipo p⁺ sólo son efectivas al realizarse mediante la asistencia de una fuente de luz externa, la cual genere portadores minoritarios en el material semiconductor. La eficiencia en la nucleación de nanopartículas de cobre se incrementa en el silicio poroso gracias a su alta superficie específica y su menor relación de portadores mayoritarios.

La respuesta fotoacústica de las nanopartículas de cobre aumenta su eficiencia tras colocar una película de SiP entre las nanopartículas y el silicio de sustrato. El aumento en la intensidad de la respuesta fotoacústica de los sistemas fabricados depende del espesor de la capa de SiP. Este comportamiento se ha atribuido a varias razones. El SiP es capaz de generar una respuesta fotoacústica por sí mismo, llegando a ser hasta 3 veces superior a la generada por el silicio cristalino para láminas de 2 micras de espesor. La mayor absorción del SiP junto con su baja conductividad térmica, son las principales causas de dichos efectos. Al nuclear las nanopartículas metálicas en la superficie del SiP, la respuesta fotoacústica aumenta notablemente. En este caso, la capa de SiP actúa como un protector térmico, disminuyendo la eficiencia del transporte del calor generado en la nanopartículas de cobre hacia el silicio de sustrato. De este modo, a mayor espesor de la capa, mayor es el efecto fotoacústico producido por los sistemas.

Adicionalmente, la absorción metálica por parte de las nanopartículas en el interior de las capas de SiP ha sido comprobada mediante las medidas de reflectancia. Estudios fotoacústicos utilizando longitudes de onda de excitación cercanas a las frecuencia de resonancia de las nanopartículas podrían aumentar la amplificación fotoacústica de manera exponencial.

De manera complementaria, se ha demostrado que la electrodeposición de Au es un método muy efectivo para incorporar nanopartículas en el interior de las capas de SiP. La variación en los principales parámetros de fabricación tales como el tiempo de la electrodeposición, permite el control de la cantidad de oro electrodepositada, tanto en superficie como en el interior de los poros. Este tipo de sistemas híbridos han demostrado el aumento exponencial de la fotocorriente en estructuras metal/Si/SiP/metal. Este comportamiento ha sido atribuido a varios factores. La mayor absorción de los sistemas SiP+Au frente a las películas de SiP aumenta el efecto antirreflectante de las películas porosas. Complementariamente, la dispersión de la luz en las nanopartículas metálicas aumenta la llegada de fotones a la interfaz Si/SiP, incrementando la generación de portadores. Adicionalmente, la alta cantidad de material metálico introducida en el interior de la capa porosa incrementa notablemente la conductividad de los dispositivos. Estudios complementarios deberían realizarse para determinar la contribución de cada uno de los efectos.

Por último, la incorporación de coloides de plata mediante succión capilar en el interior de las capas de SiP ha resultado en eficaces substratos biocompatibles que aumentan la intensidad de la fluorescencia del fármaco emodina. La resonancia plasmónica localizada de las nanopartículas metálicas aumenta bruscamente la fluorescencia de la emodina cuando el fármaco va ligado a su superficie. El aumento de la fluorescencia depende tanto de la disolución desde la que se infiltran los coloides, como de las condiciones de la infiltración. Los resultados experimentales han mostrado que al infiltrar los coloides desde disoluciones acuosas, se produce un mayor aumento de la fluorescencia en condiciones atmosféricas que en condiciones de vacío. El comportamiento opuesto se obtiene al infiltrar los coloides desde disoluciones de metanol. La diferencia en la infiltración se ha atribuido principalmente a la viscosidad de los medios y el comportamiento hidrófobo del SiP.

Complementariamente, al ligar la proteína BSA al fármaco se han encontrado los mayores aumentos de fluorescencia al fabricar los sistemas en condiciones atmosféricas, atribuido a la resonancia de energía transferida entre la proteína, que hace de donante, y la emodina que actúa como receptor. Sin embargo, no se produce ningún aumento al fabricar los sistemas en condiciones de vacío.

5.6. REFERENCIAS

- [1] A. Rosencwaig and A. Gershi, "Theory of the photoacoustic effect with solids," *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 64, 1976.
- [2] I. Blonskij, M. Brodyn, V. Tkoryk, A. Filin and J. Piryatinskij, "The photoacoustic effect in porous silicon: peculiarities of its manifestation and its applications to the investigation of optical and thermal properties of materials," *Semiconductors Science Technology*, vol. 12, pp. 11-18, 1997.
- [3] G. Benedetto, L. Boarino and R. Spagnolo, "Evaluation of thermal conductivity of porous silicon layer by a photoacoustic method," *Applied Physics A*, vol. 64, pp. 155-159, 1997.
- [4] H. Shinoda, T. Nakajima, K. Ueno and N. Koshida, "Thermally induced ultrasonic emission from porous silicon," *Nature*, vol. 400, pp. 853-855, 1999.
- [5] H. Shinoda and N. Koshida, "Ultrasonic Emission from Nanocrystalline Porous Silicon," in *Devices applications of silicon nanocrystals and nanostructures*, Tokyo, Springer, 2009, pp. 325-351.
- [6] A. Nakai, K. Matsumoto and I. Shimoyama, "Nanocrystalline porous silicon ultrasonic

- transmitter with patterned emission area," *Micro Electro Mechanical Systems, 2007. MEMS. IEEE 20th International conference on*, vol. Conference Publications, pp. 55-58, 2007.
- [7] K. Tsubaki, H. Yamanaka, K. Kitada, T. Komoda and N. Khosida, "Three-dimensional image sensing in air by thermally induced ultrasonic emitter based on nanocrystalline porous silicon," *The Japan Society of Applied Physics*, vol. 44, no. 6b, pp. 4436-3349, 2005.
- [8] Y. Chen, W. K. S. Frye, P. Kruizinga, K. Homan and S. Emelianov, "Silica-coated gold nanorods as photoacoustic signal nanoamplifiers," *Nano-letters*, vol. 11, no. 2, pp. 348-354, 2011.
- [9] K. Namura, m. N. K. Suzuki and K. Kimura, "Photoacoustic emission from Au nanoparticles arrayed on thermal insulation layer," *Optics Express*, vol. 21, no. 7, p. 8689, 2013.
- [10] X. Yang, E. Stein, S. Ashkenazi and L. Wang, "Nanoparticles for photoacoustic imaging," *Nanomedicine and nanobiotechnology*, vol. 2, no. 4, pp. 360-368, 2009.
- [11] Y. Hou, J. Kim, M. O'Donnel and L. Guo, "Optical generation of high frequency ultrasound using two-dimensional gold nanostructure," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 093901, 2006.
- [12] J. Sasano, P. Schuki, T. Sakka and Y. Ogata, "Laser-assisted maskless Cu patterning on porous silicon," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 98-101, 2004.
- [13] C. Xu, X. Zhang, K. Tu and Y. Xie, "Nickel displacement deposition of porous silicon with ultrahigh aspect ratio," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, no. 3, pp. 170-174, 2007.
- [14] F. Harranz, T. Tsuboi, J. Sasano, T. Sakka and Y. Ogata, "Metal deposition onto a porous silicon layer by immersion plating from aqueous and nonaqueous solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 9, pp. 456-463, 2002.
- [15] D. Hamm, T. Sakka and Y. Ogata, "Immersion plating of copper onto porous silicon with different thickness," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 4949-4955, 2004.
- [16] J. Sasano, R. Murota, Y. Yamauchi, T. Sakka and Y. Ogata, "Re-dissolution of copper deposited onto porous silicon in immersion plating," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 559, pp. 125-130, 2003.
- [17] E. Budevski, G. Staikov and W. Lorenz, *Electrochemical phase formation and growth*, Weinheim: VHC, 1996.
- [18] L. Magagnin, R. Madoubian and C. Carraro, "Adhesion evaluation of immersion plating copper films on silicon by microindentation," *Thin Solid Films*, vol. 434, no. 1-2, pp. 100-105, 2003.
- [19] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*, Philadelphia: Saunder College, 1976.
- [20] H. Ehrenreich and H. Philipp, "Optical properties of Ag and Cu," *Physical Review*, vol. 128, no. 4, pp. 1622-1629, 1962.

- [21] P. Jhonson and R. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Physical Review B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370-4379, 1972.
- [22] C. Bréchnignac, P. Houdy and M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochesmistry*, New York: Springer, 2007.
- [23] H. Hovel, S. Frints, A. Hilger, U. Kreibig and M. Vollmer, "Width of clusters plasmon resonance: bulk dielectric function and chemical interface damping," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 18178-18188, 1993.
- [24] I. Blonskii, I. Dmitruk, O. Yeshchenko, L. Pavlov, V. Kadan, P. Korenyuk, A. Alekseenko and A. Dmytruk, "Surface plasmons and transient optical response of copper nanoparticles," *Ukrainian Journal of Physic*, vol. 54, no. 1-2, pp. 123-129, 2009.
- [25] C. Salzemann, I. Lisiecki, A. Brioude, J. Urban and M. Pileni, "Collections of copper nanocrystals characterized by different sizes and shapes: Optical response of these nanoobjects," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 13242-13248, 2004.
- [26] P. Panek, M. Lipinski and H. Czternastek, "Porous islicon layer as antireflection oating in solar cells," *Opto-Electronic Review*, vol. 8, no. 1, pp. 57-59, 2000.
- [27] R. Martín-Palma, L. Vázquez, J. Martínez-Duart, M. Schnell and S. Schaefer, "Antireflective porous-silicon coating for multicrystalline olar cells: the effects of chemical etching and rapid thermal processing," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 16, no. 8, pp. 657-659, 2001.
- [28] K. Catchpole and A. Polman, "Plasmonic solar cells," *Optics Express*, vol. 16, no. 26, pp. 21793-21800, 2008.
- [29] A. Polman, "Plasmonic nanostructures design for efficient light coupling into solar cells," *Nano Letters*, vol. 8, no. 12, pp. 4391-4397, 2008.
- [30] D. Derkacs, S. Lim, P. Matheu, W. Mar and E. Yu, "Improved performance of amorphous silicon solar cellas via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 093103, 2006.
- [31] M. Jeske, J. Schultze, M. Thönissen and H. Münden, "Electrodeposition of metals into porous silicon," *Thin Solid CFilms*, vol. 255, no. 1-2, pp. 63-66, 1995.
- [32] F. Ronkel, J. Schultze and R. Arens-Fischer, "Electrical contact to porous silicon by electrodeposition," *Thin Solid Films*, vol. 276, no. 1-2, pp. 40-43, 1996.
- [33] K. Fukami, K. Kobayashi, T. Matsumoto, Y. Kawamura, T. Sakka and Y. Ogata, "Electrodeposition of noble metals into ordered macroporous in p-type silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, no. 6, pp. D443-D448, 2008.
- [34] K. Fukami, Y. Tanaka, M. Chourou, T. Sakka and Y. Ogata, "Filling of mesoporous silicon with copper by electrodepostion from an aqueous solution," *Electrochimica Acata*, vol. 54, pp. 2197-2202, 2009.
- [35] M. Chourou, K. Fukami, T. Sakka and Y. Ogata, "Gold electrodeposition into porous silicon: comparison between mesoporous and macroporous silicon," *Physica Status Solidi*, vol. 8, no. 6, pp. 1783-1786, 2011.

- [36] K. Fukami, M. Chourou, R. Miyagawa, A. Muñoz-Noval, M. Manso-Silván, R. Martín-Palma and Y. Ogata, "Gold Nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy prepared by electrodeposition in porous silicon," *Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 791-800, 2011.
- [37] M. Gamero and C. Alonso, "Deposition of nanostructured gold on n-doped silicon substrate by different electrochemical methods," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 175-190, 2010.
- [38] M. García, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, p. 283001, 2011.
- [39] R. Martín-Palma, J. Pérez-Regueiro and J. Martínez-Duart, "Study of carrier transport in metal/porous-silicon/Si structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 12, pp. 6911-6914, 1999.
- [40] G. Recio-Sánchez, V. Torres-Costa, M. Manso, D. Gallach, J. Lopez-García and R. Martín-Palma, "Towards the development of electrical biosensors based on nanostructured porous silicon," *Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 755-763, 2010.
- [41] H. Bentari, *Transport in Metal-Oxide-Semiconductor Structures: Mobile Ions Effects on the Oxide Properties (Engineering Materials)*, New York: Springer, 2011.
- [42] M. Moskovits, "Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 36, no. 6-7, pp. 485-496, 2005.
- [43] C. Haynes, A. McFarland and R. Van Duyne, "Surface-enhanced Raman Spectroscopy," *American Chemical Society*, vol. 1, pp. 339-446, 2005.
- [44] M. Fleischmann, P. Hendra and A. McQuillan, "Raman spectra adsorbed at a silver electrode," *Chemical Physics Letters*, vol. 26, no. 2, pp. 163-166, 1974.
- [45] J. Jackson and N. Nalas, "Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates," *PNAS*, vol. 101, pp. 17930-17935, 2004.
- [46] J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J. Bijeon, P. Adam, A. Vial and P. Royer, "Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays," *Physical Review B*, vol. 72, p. 033407, 2005.
- [47] J. Lakowicz, C. Geddes, I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, K. Aslan, J. Lukomska, E. Matveeva, J. Zhang, R. Badugu and J. Huang, "Advances in surface-enhanced fluorescence," *Journal of Fluorescence*, vol. 14, no. 4, pp. 425-441, 2004.
- [48] E. Fort and S. Gresillon, "Surface enhanced fluorescence," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 1, p. 013001, 2008.
- [49] F. Giorgis, E. Descrovi, A. Chiodoni, E. Frøner, M. Scarpa, A. Venturello and F. Geobaldo, "Porous silicon as efficient surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 22, pp. 7494-7497, 2008.
- [50] H. Lin, J. Mock, D. Smith, T. Gao and M. Sailor, "Surface-enhanced Raman scattering from silver-plated porous silicon," *Journal Physical Chemistry*, vol. 108, pp. 11654-11659, 2004.

- [51] F. Feng, G. Zhi, H. Jia, L. Cheng, Y. Tao Tian and X. Li, "SERS detection of low-concentration adenine by a patterned silver structure immersion plated on a silicon nanoporous pillar array," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 295501, 2009.
- [52] J. Dorsey and G. Kao, "Aloe(-Emodin) for cancer? More than just a comforting salve," *Cancer Biology & Therapy*, vol. 6, no. 1, pp. 89-90, 2007.
- [53] S. Mijatovic, D. Maksimovic-Ivanic, J. Radovic, D. Miljkovic, T. Kaludjerovic, J. Sabo and V. Trajkovic, "Aloe emodin decreases the ERK-dependent anticancer activity of cisplatin," *Cellular and Molecular Life Sciences CMLS*, vol. 62, no. 11, pp. 1275-1282, 2005.
- [54] S. Lin, H. Chen, W. Wei, S. Ye, W. Liao, J. Gong, J. Jiang and L. Wang, "Antiproliferative and antimetastatic effects of emodin on human pancreatic cancer," *Oncology Reports*, vol. 26, no. 1, pp. 81-89, 2011.
- [55] L. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physic Letters*, vol. 57, no. 10, p. 1046, 1990.
- [56] P. Fauchet, "Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon," *Journal of Luminiscence*, vol. 70, pp. 294-309, 1996.
- [57] G. John and V. Singh, "Porous silicon: theoretical studies," *Physics Reports*, vol. 263, no. 2, pp. 93-151, 1995.
- [58] X. Hou, G. Shi, W. Wang, F. Zhang, P. Hao, D. Huang and X. Wang, "Blue shift of light emitting porous silicon by boiling water," *Applied Physics Letter*, vol. 62, no. 10, pp. 1097-1098, 1993.
- [59] X. Zheng, W. Wang and H. Chen, "Anomalous temperature dependencies of photoluminescence for visible-light-emitting porous Si," *Applied Physics Letters*, vol. 60, pp. 986-989, 1992.
- [60] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics," *Surface Science Report*, vol. 38, no. 1-3, pp. 1-126, 2000.
- [61] J. Hilliard, J. A. L. Hetrick, M. Plisch and M. Nayfeh, "Quenching of porous silicon photoluminescence by deposition of metal absorbates," *Journal of applied physic*, vol. 74, no. 7, pp. 4783-4785, 1993.
- [62] Y. Huang, "Photoluminescence of copper-doped porous silicon," *Applied Physic Letters*, vol. 69, no. 19, pp. 2855-2857, 1996.
- [63] P. Sevilla, G. Lajos, R. de Llanos, S. Sánchez-Cortés, D. Jancura, P. Miskovsky and J. García-Ramos, "Surface-Enhanced Fluorescence and Raman Spectroscopy (SEF and SERS) of anthraquinone anti tumoral drugs and their complexes with biomolecules on Ag nanoparticles," in *Applications of Raman spectroscopy to biology*, Paris, Mahmoud Ghomi, 2012, pp. 31-57.
- [64] P. Sevilla, F. García-Blanco, J. García-Ramos and S. Sánchez-Cortés, "Aggregation of antitumoral drug emodin on Ag nanoparticles: SEF, SERS and fluorescence lifetime experiments," *Physical chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 8342-8348, 2009.

- [65] P. D.-L. R. Sevilla, C. Domingo, S. Sánchez-cortés and J. Garcia-Ramos, "SERS plus MEF of the anti tumoral drug emodin adsorbed on silver nanoparticles," *Proc. SPIE Plasmonic in Biology and Medicine VII*, p. 757714, 2010.
- [66] M. Hernández, G. Recio, R. Martín-Palma, J. García-Ramos, C. Domingo and P. Sevilla, "Surface enhanced fluorescence of antitumoral drug emodin adsorbed on silver nanoparticles and loaded on porous silicon," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 364, 2012.
- [67] T. Peters Jr., All about Albumin: Biochemistry, genetics and medical applications, Sandiego, California: Academic Press, INC, 1995.
- [68] S. Nayar, A. Mir, A. Ashok, A. Guha and V. Sharma, "Bocine Serum Albumin binding and drug delivery studies with PVA-Ferofluid," *Journal of Bionic Engineering* , vol. 7, pp. 29-34, 2010.
- [69] F. Iemma, U. Gianfranco Spizzirri, F. Puoci, R. Muzzalupo, S. Trombino, R. Cassano, S. Leta and N. Picci, "PH-Sensitive hydrogels based on bovine serum albumin for oral drug delivery," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 312, no. 1-2, pp. 151-157, 2006.
- [70] M. Rahimnejad, M. Jahanshahi and G. Najafpour, "Production of biological nanoparticles from bovine serum albumin for drug delivery," *African Journal of Biotechnology*, vol. 5, no. 20, pp. 1918-1923, 2006.
- [71] P. Sevilla, J. Rivas, F. García-Blanco, J. García-Ramos and S. Sánchez-Cortés, "Identification of the antitumoral drug emodin binding sites in bovine serum albumin by spectroscopic methods," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- Proteins and Proteomics*, vol. 1774, no. 11, pp. 1359-1369, 2007.
- [72] R. De-Llanos, S. Sánchez-Cortés, C. Domingo, J. García-Ramos and P. Sevilla, "Surface plasmon effects on the binding of antitumoral drug emodin to bovine serum albumin," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 12419-12429, 2011.
- [73] P. Sevilla, F. García-Blanco and J. S.-C. S. García-Ramos, "Aggragation of antitumoral druf emodin on Ag nanoparticles: SEF, SERS and fluorescence lifetime experiments," *Plasmonic in Biology and Medicine*, vol. 11, no. 37, pp. 8342-8348, 2009.
- [74] R. De-llanos, S. Sánchez-Cortés, J. García-Ramos and P. Sevilla, "Surface plasmon effects on the binding of antitumoral drug emodin to bovine serum albumin," *Journal Physical Chemistry*, vol. 115, no. 25, pp. 12419-12429, 2011.
- [75] S. Mor, V. Torres-Costa, R. Martín-Palma and I. Abdulhaim, "Planar polar liquid aligment in nanostructured porous silicon one-dimensional photonic crystals," *Applied Physic Letters*, vol. 97, p. 113106, 2010.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

6.1. SUMARIO

El objetivo principal de la presente Tesis doctoral ha sido el estudio de estructuras complejas basadas en silicio poroso nanoestructurado (SiP) para el desarrollo de diversas aplicaciones fotónicas y biomédicas. El conocimiento de las principales propiedades del SiP ha permitido su utilización para fabricar nuevas estructuras con interesantes propiedades fotónicas. En esta línea, tanto la estructuración ordenada de las películas de SiP como la incorporación de nanopartículas en su interior, han demostrado el potencial hacia el avance en novedosas aplicaciones fotónicas y biomédicas.

La primera parte de la Tesis ha estado dedicada al diseño y la fabricación de cristales fotónicos basados en SiP. Una de las principales ventajas de la utilización del SiP como componente dieléctrico de cristales fotónicos es que se puede determinar su constante dieléctrica a partir del control de la porosidad. Gracias a que se pueden obtener láminas de SiP cuyos poros y estructuras de silicio poseen tamaños inferiores a 20 nm, el SiP se comporta como un medio dieléctrico efectivo, es decir, un material ópticamente homogéneo cuyas propiedades ópticas dependen en gran parte de la porosidad.

En primer lugar, se detallan las propiedades ópticas de los cristales fotónicos así como la determinación de sus bandas fotónicas. A continuación, se han fabricado y caracterizado apilamientos multicapa, los cuales alternan láminas de SiP de distinta porosidad. Dichas estructuras son en sí mismas cristales fotónicos unidimensionales, capaces de alterar la propagación de la luz en una dirección.

Seguidamente, se estudia el diseño de cristales fotónicos compuestos por redes cuadrículas de paredes dieléctricas de SiP, dejando cuadrados de aire en su interior. Este tipo de estructuras se pueden obtener mediante el bombardeo iónico a través de una máscara metálica colocada en la superficie del SiP. Primero, se estudia el diseño teórico de cristales fotónicos bidimensionales con este tipo de estructura a través de sus bandas fotónicas. Se ha demostrado que estas estructuras poseen un gap fotónico completo para la polarización TE. Adicionalmente, se obtienen diversos gaps parciales en las direcciones de alta simetría Γ -X y Γ -M, para ambos tipo de polarización, TE y TM. El tamaño y las frecuencias de operación de los gaps pueden ser seleccionados cambiando

los principales parámetros de la estructura. Se han estudiado las variaciones en función de dos parámetros, la anchura de las paredes dieléctricas y la constante dieléctrica del SiP. El primer parámetro puede variarse mediante el cambio de la máscara metálica. Por otro lado, la constante dieléctrica de las películas de SiP puede determinarse en función de la porosidad de la capa, variando los principales parámetros en su proceso de formación. Para ambos estudios, ha quedado mostrada la amplia versatilidad a la hora de determinar tanto el tamaño como la frecuencia de operación de los diferentes gaps fotónicos.

Por otro lado, se estudia la posibilidad de obtener cristales fotónicos tridimensionales mediante el mismo método de fabricación. Para ello, es necesario emplear un apilamiento multicapa compuesto por capas de SiP que alternen su porosidad. Dichos apilamientos, son capaces de alterar la propagación de la luz en la tercera dimensión. La estructura de bandas fotónica para este tipo de sistemas no muestra ningún gap fotónico completo, pero aparecen nuevos gaps parciales en las direcciones de alta simetría. Los gaps parciales de estas estructuras pueden ser definidos a partir de la variación tanto de la porosidad de las capas como de la anchura de las paredes dieléctricas, al igual que sucediese con los cristales fotónicos bidimensionales. Sin embargo, en este caso existe otro grado de libertad con el cual ajustar tanto el tamaño como la frecuencia de operación del gap: el espesor de cada una de las láminas que forman el apilamiento multicapa.

A partir de los estudios teóricos, se han fabricado cristales fotónicos tridimensionales con periodicidades micrométricas, cuyo funcionamiento se obtienen en el rango térmico infrarrojo. Los resultados experimentales preliminares han mostrado la posibilidad para su implementación en dispositivos fotónicos.

Adicionalmente, se estudian otro tipo de cristales fotónicos fabricados mediante la formación selectiva del SiP al irradiar con un haz de protones la oblea de silicio y realizar seguidamente el ataque electroquímico en disoluciones de HF. A partir de este método de fabricación, se han estudiado dos tipos de estructura: redes cuadradas de pilares cilíndricos de silicio y estructuras autosoportadas.

Se ha demostrado que las estructuras compuestas por redes cuadradas de pilares de silicio pueden emplearse como cristales fotónicos bidimensionales, poseyendo diferentes gaps completos para la polarización TM. Además, se ha estudiado la

dependencia del número de gaps completos al igual que el tamaño y la frecuencia de los gaps, con el radio de los pilares de silicio.

Por otro lado, se ha demostrado que las estructuras autoportadas pueden considerarse cristales fotónicos cuasi tridimensionales. Dichas estructuras estaban formadas por redes cuadradas de orificios cilíndricos de aire en matrices de silicio. La altura finita de las estructuras permite confinar la luz en la tercera dimensión. La variación del espaciado del haz de protones al irradiar la oblea de silicio permite determinar el periodo de la estructura, seleccionando el rango de frecuencia de operación de la estructura fotónica. Además, un ajuste más preciso del número, tamaño y frecuencia de operación de los gaps fotónicos, puede ser realizado mediante el control de los principales parámetros en el proceso de fabricación, tales como la fluencia del haz de protones o la densidad de corriente aplicada en el ataque electroquímico.

La segunda parte de la Tesis ha estado dedicada al estudio de la fabricación de patrones ordenados en SiP mediante técnicas interferenciales. En primer lugar, se muestra la eficiencia para obtener patrones ordenados en silicio cristalino mediante litografía óptica interferencial combinada con ataque iónico reactivo. A pesar de ello, la eficacia de la técnica se reduce al fabricar los patrones sobre SiP. La estructura porosa produce una infiltración parcial de la fotoresina, reduciendo la eficiencia de los procesos. Nuevas vías tales la asistencia del proceso por máscara metálica, tampoco han mostrado una mejoría en el proceso de fabricación, atribuido en gran manera a la baja adhesión de la película metálica sobre el silicio poroso.

La interferencia láser UV directa mediante máscara de fase se ha mostrado como una eficiente técnica para producir patrones ordenados en SiP, en un solo paso y en áreas amplias ($\sim \text{mm}^2$). Con la interferencia de dos y cuatro haces se pueden obtener patrones ordenados en una y dos dimensiones, respectivamente. La morfología de los patrones depende directamente de la distribución de la intensidad interferencial en la superficie de las capas. Las zonas irradiadas a mayor intensidad absorben la energía del haz de luz, la cual transforman en calor. El aumento de la temperatura llega a fundir la capa porosa. Como resultado de la resolidificación de la capa fundida, se obtienen agregados esféricos de silicio de tamaño nanométrico.

La morfología de los patrones fabricados por dicho método dependen tanto de la porosidad de las capas como de los diferentes parámetros del haz láser, tales como la

fluencia o el número de pulsos. Con el aumento en la porosidad de las capas de SiP se facilita la obtención de patrones en profundidad. La mayor fluencia del haz también contribuye a generar mayores modificaciones de las capas porosas.

Los patrones fabricados una dimensión mediante interferencia láser han mostrado su potencial en diversas bioaplicaciones. Por un lado, la alta reactividad química de SiP, inalterada tras la interferencia láser, ha mostrado el potencial para obtener patrones biofuncionalizados selectivamente. Del mismo modo, se ha demostrado su posible aplicación como plataformas para el estudio celular.

La última parte de la Tesis ha estado dedicada a la fabricación de sistemas híbridos compuestos por SiP y nanopartículas metálicas, para su utilización en diversas aplicaciones fotónicas y biomédicas. En primer lugar, los sistemas SiP-Cu fabricados mediante reacciones de desplazamiento han mostrado un aumento en la intensidad de la señal fotoacústica. En estos sistemas, el SiP actúa de capa de baja conductividad, disminuyendo las pérdidas de calor por el sustrato. Adicionalmente, la nucleación del cobre en forma de nanopartículas dota a los sistemas de nuevas propiedades ópticas.

Complementariamente, la incorporación de nanopartículas de oro en las capas de SiP mediante electrodeposición, forman sistemas híbridos capaces de aumentar la eficiencia de células solares. Los resultados experimentales han indicado que la mayor absorción y dispersión de la luz generada por las nanopartículas metálicas, al igual que el aumento en la conductividad de los dispositivos, incrementan la fotocorriente generada en estructuras metal/Si/SiP/metal, hasta en dos órdenes de magnitud.

En la última parte del trabajo de tesis, se ha estudiado el aumento de la intensidad de fluorescencia del fármaco emodina en el interior de las capas de SiP, al introducir coloides de plata en su interior mediante succión capilar. Las amplificaciones de las señales de fluorescencia son atribuidas a las resonancias producidas en el interior de las nanopartículas de plata, cuando el fármaco va ligado a su superficie. Los resultados experimentales han demostrado que el aumento de la fluorescencia depende del medio desde el cual se introducen los coloides, al igual que de las condiciones de infiltración. El incremento de la intensidad en la fluorescencia de la emodina puede aumentarse al ligar el fármaco a la proteína albúmina de suero bovino (BSA).

6.2. CONCLUSIONES GENERALES

Los estudios realizados a lo largo de este trabajo de Tesis, enfocado al desarrollo de dispositivos basados en SiP para el avance en nuevas aplicaciones fotónicas y biomédicas, se han obtenidos las siguientes conclusiones:

- El SiP se ha mostrado como un material dieléctrico con un gran potencial para el desarrollo de cristales fotónicos, gracias a la facilidad con la que se puede variar la constante dieléctrica de las capas y fabricar apilamientos multicapa alternando capas de distinta porosidad.
- Se ha demostrado la eficiencia del bombardeo iónico a través de máscaras metálicas para la fabricación de cristales fotónicos de SiP con estructuras de cuadrícula tanto bidimensionales como tridimensionales.
- La versatilidad para la formación selectiva de SiP tras irradiar de manera ordenada la oblea de silicio cristalino y atacarla electroquímicamente en disoluciones de HF, ha quedado demostrada. Tras diluir el SiP en disoluciones básicas, se pueden obtener cristales fotónicos de silicio. La variación de los principales parámetros en el proceso, tales como la fluencia y el espaciado del haz de protones o la densidad de corriente aplicada en el ataque electroquímico, permite la determinación de las principales formas de las estructuras obtenidas. De este modo, se pueden determinar el tamaño y las frecuencias de operación de los gaps fotónicos para cada una de las estructuras.
- La litografía óptica interferencial combinada con un ataque iónico reactivo permite la fabricación de patrones unidimensionales en silicio cristalino. La eficiencia de la técnica disminuye al fabricar los patrones en SiP, debido a la infiltración de la fotorresina en el interior de la estructura porosa.
- La interferencia láser UV directa por máscara de fase es una eficiente y versátil técnica para producir patrones en una y dos dimensiones en SiP, en un simple paso, en tiempos de nanosegundos y áreas amplias ($\sim \text{mm}^2$).

- Los patrones de SiP obtenidos mediante interferencia láser UV directa han mostrado su potencial para diversas bioaplicaciones, tales superficies selectivamente biofuncionalizadas o plataformas de para el estudio celular.
- La incorporación de nanopartículas de cobre en el interior de las capas de SiP mediante reacciones de desplazamiento, permite la nucleación de nanopartículas metálicas en SiP. Los sistemas obtenidos han mostrado su potencial para amplificar las señales fotoacústicas, gracias a la baja conductividad térmica de las capas porosas y la absorción de las nanopartículas metálicas.
- La electrodeposición de oro en silicio poroso aumenta la fotocorriente producida en estructuras aluminio/silicio/SiP/ITO, permitiendo el avance hacia el desarrollo de nuevas células solares plasmónicas.
- El SiP ha mostrado su potencial para la fabricación de eficientes substratos biocompatibles que aumenten la señal de fluorescencia de diversos fármacos, mediante la introducción de coloides de plata por succión capilar.

6.3. LÍNEAS FUTURAS

Los resultados descritos en el presente trabajo de Tesis han demostrado el potencial del silicio poroso para su implementación en diversas aplicaciones fotónicas y biomédicas. De este modo, se abre el camino hacia el desarrollo de novedosos dispositivos fotónicos basados en dicho material.

En primer lugar, la demostrada eficiencia del silicio poroso como material dieléctrico, y su facilidad para implementar estructuras ordenadas capaces de alterar la propagación de la luz, inician el avance en la fabricación de diversos chips fotónicos asados en este material. La compatibilidad del silicio poroso con la actual tecnología microelectrónica, hace que este tipo de chips puedan ser fácilmente implementados en la industrial actual.

En segundo lugar, la alta superficie específica del silicio poroso ha permitido la fabricación de patrones funcionalizados selectivamente mediante la interferencia láser

UV directa. Dichos patrones, permiten tanto el desarrollo de superficies selectivamente biofuncionalizadas, como de plataformas para el estudio celular. La detección selectiva de biomoléculas basadas en patrones de silicio poroso permitiría su implementación como biochips totalmente compatibles con la industria actual. Complementariamente, futuros estudios sobre cultivos celulares realizados en dichas superficies permitiría un cultivo celular ordenado, debido a que las células se asociarían en las zonas biofuncionalizadas. Con este tipo de sistemas se podría estudiar la asociación y proliferación de las células mesenquimales. Además, abren la perspectiva para su utilización en diversas aplicaciones biomédicas, incluyendo la regeneración de tejidos biológicos o desarrollo de implantes.

Los sistemas híbridos compuestos por SiP y nanopartículas metálicas han abierto el camino hacia el avance en nuevas aplicaciones fotónicas. Una mayor caracterización de la señal fotoacústica de los sistemas híbridos SiP-Cu permitiría el desarrollo de dispositivos emisores de sonido, de bajo coste y compatibles con la tecnología del silicio. Del mismo modo, un mayor control en la electrodeposición de nanopartículas de oro en el interior de las películas de SiP, permitiría el desarrollo de eficientes células colares plasmónicas basadas en películas delgadas.

Dentro de las aplicaciones biomédicas de los sistemas SiP-metal, la incorporación de coloides de plata ligados a la emodina en el interior de las estructuras porosas forman substratos biocompatibles que aumentan las señales de fluorescencia del fármaco. En este tipo de sistemas, el aumento de la señal de la fluorescencia de las moléculas se produce en toda la profundidad de la capa de SiP, frente a los substratos que aumentan la intensidad de las bandas Raman (SERS) fabricados en SiP, donde el aumento de la sensibilidad de las bandas Raman sólo se da en la superficie de los sistemas. El aumento de la fluorescencia en el interior de las capas porosas permite la obtención de micropartículas fluorescentes. El desarrollo de este tipo de partículas podría constituir la base para la fabricación de nuevos sistemas fluorescentes para la liberación específica de fármacos. Dentro de esta línea de investigación, nuestro grupo han llegado a obtener recientemente micropartículas híbridas SiP-Emodina-Ag formadas a partir de este tipo de sistemas. Resultados preliminares de ensayos de toxicidad realizados en estas micropartículas, han mostrado su biocompatibilidad con las células mesenquimales humanas.

APÉNDICE A

APROXIMACIONES UTILIZADAS POR EL SOFTWARE MPB

En esta trabajo de Tesis, se ha usado el software libre MIT-Photonic-Bands (MPB) [1-2] para el cálculo de las bandas fotónicas. Este software ha sido desarrollado por Steven G. Johnson, perteneciente al grupo *Nanostructures and Computation*, *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), junto a J. D. Joannopoulos, del grupo *Ab-initio Physic*, *Massachusetts Institute of Technology* (ab-MIT). El software está basado en el método de diferencias finitas en el dominio de frecuencias. A continuación se resumen las aproximación utilizadas para el cálculo de las bandas fotónicas.

La aproximación fundamental usada por el software en el análisis de las bandas fotónicas es la descomposición en modos propios de los campos electromagnéticos. Es decir, las posibles formas de propagación electromagnéticas como una serie de modos de frecuencia definida. En ausencia de defectos no lineales, todos los fenómenos ópticos pueden ser entendidos como una superposición de dichos modos propios.

Primero, se expresa el problema de manera que las ecuaciones de Maxwell constituyan un problema propio lineal, abstrayendo donde sea posible las ecuaciones diferenciales en las componentes individuales de los campos electromagnéticos. Para ello, se consideran frecuencias definidas ω y dependencia temporal $e^{-i\omega t}$. Además, a partir del Teorema de Bloch, los estados pueden ser elegidos como $|H\rangle = e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} |H_{\vec{k}}\rangle$. Aquí, $\vec{k} = \vec{k} + a$ es el vector de onda de Bloch, el cual es periódico siendo a el parámetro de red del cristal fotónico, y $|H_{\vec{k}}\rangle$ es el campo periódico, que está completamente definido por sus valores dentro de la celda unidad. Sustituyendo todas estas aproximaciones, la ecuación 3.1 (ver capítulo 3) para el campo magnético se verá reducida a:

$$\hat{A}_{\vec{k}} |H_{\vec{k}}\rangle = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 |H_{\vec{k}}\rangle ; \quad (\text{A.1})$$

donde $\hat{A}_{\vec{k}}$ es el operador hermítico:

$$\hat{A}_{\vec{k}} = (\nabla + i\vec{k}) \times \frac{1}{\varepsilon} (\nabla + i\vec{k}) \times ; \quad (\text{A.2})$$

Gracias a que los estados $|H_{\vec{k}}\rangle$ tienen un soporte compacto, las soluciones del problema son una secuencia discreta de autofrecuencias $\omega_n(\vec{k})$. Cada una de ellas, forma una “*banda fotónica*” (o relación de dispersión) en función del vector de onda \vec{k} . Estas bandas proporcionan un dibujo completo de todos los posibles estados electromagnéticos del sistema, aunque en la práctica normalmente sólo interesan las primeras bandas.

En los métodos de dominios en frecuencia, la ecuación A.1 se transforma en un problema finito expandiendo los estados en alguna base truncada $\{|b_m\rangle\}$:

$$|H_{\vec{k}}\rangle \cong \sum_{m=1}^N h_m |b_m\rangle ; \quad (\text{A.3})$$

Esta expresión se convierte en exacta cuando el número de bases N tiende a infinito, asumiendo una base completa. De este modo, el problema se reduce a:

$$Ah = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 Bh ; \quad (\text{A.4})$$

donde h es el vector columna con los coeficientes de las bases h_m , y A y B son matrices $N \times N$ con entradas $A_{lm} = \langle b_l | \hat{A}_{\vec{k}} | b_m \rangle$; y $B_{lm} = \langle b_l | b_m \rangle$. La ecuación A.4 no está completa por sí misma. Para encontrar las soluciones los estados deben satisfacer la restricción de transversalidad.

La elección de las bases está determinada por tres factores: Primero, las bases deben formar una representación compacta para un número razonable N dando una buena precisión. Segundo, las bases deben ser compatibles con un método eficiente y conveniente para computar los productos Ah y Bh . Y tercero, deben ser transversales por sí mismas, o proporcionar un método simple para mantener la restricción de transversalidad.

En el programa de computación utilizado en este trabajo de Tesis, se usan como base ondas planas donde $|b_m\rangle = e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{x}}$, para algún vector de la red recíproca \vec{G}_m . La truncación en el número de ondas N viene dada por la elección de un punto límite, *cut-*

off, de la magnitud de \vec{G}_m . Estrictamente hablando, el punto límite de la magnitud de \vec{G} resultaría en un volumen esférico de los vectores \vec{G} . Sin embargo, la expansión se produce en un volumen paralelepípedo, de manera que la transformación entre la representación de ondas planas y la espacial tenga la forma conveniente para aplicar la Transformación Discreta de Fourier (DFT) [3-4].

Por tanto, la representación en ondas planas tiene grandes ventajas a la hora de resolver el problema. Primero, la matriz B de la ecuación A.4, sería simplemente la matriz unidad, debido a la ortogonalidad de las bases. Segundo, el producto Ah , puede ser computado en un tiempo de $O(N \log N)$ [5], gracias a los algoritmos FFT [6]. Para ello, se computa la FFT del producto interno $(\nabla + ik) \times$ y se multiplica por la inversa de la constante dieléctrica en el dominio espacial, $1/\epsilon(\mathbf{r})$. Después, el bloque es transformado otra vez mediante la inversa FFT:

$$A_{lm} = -(\vec{k} + \vec{G}_l) \times \dots \text{IFFT} \dots \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \dots \text{FFT} \dots (\vec{k} + \vec{G}_m) \times ; \quad (\text{A.5})$$

Tercero, el campo magnético tiene que cumplir la restricción de transversalidad, siendo esta la mayor ventaja de la representación de ondas planas. Las bases en sí mismas son escalares, por lo que las amplitudes \vec{h}_m deben ser vectores que cumplan $\vec{h}_m \cdot (\vec{k} + \vec{G}_m) = 0$. Para cada vector de la red recíproca \vec{G}_m , se escoge un par de vectores unitarios ortonormales $\{\hat{u}_m, \hat{v}_m\}$ que sean perpendiculares a $\vec{k} + \vec{G}_m$, escribiéndose la amplitud como $\vec{h}_m = h_m^{(1)}\hat{u}_m + h_m^{(2)}\hat{v}_m$. De este modo, las bases son intrínsecamente transversales. Por tanto, se puede tratar el problema como un autoproblema de rango $n = 2N$, sin tener en cuenta ninguna otra restricción.

Debido a que generalmente no se requiere el cálculo de todas las bandas, ya que habitualmente sólo se necesita determinar las primeras p bandas, las autosoluciones iterativas suponen un método rápido para calcular $p \ll n$ autovalores y autovectores de un problema $n \times n$ generalizado tipo $Ah = \lambda Bh$. Las soluciones iterativas se basan en ir mejorando diferentes suposiciones hasta que se consigue la convergencia del problema. Se han desarrollado diversos algoritmos basados en autosoluciones iterativas para el cálculo de las bandas fotónicas [7-9]. El programa utilizado en el presente trabajo, se basa en la minimización del gradiente conjugado preconditionado del

cociente del bloque de Rayleigh [10]. En este método iterativo, el menor autovalor λ_0 y el correspondiente autovector y_0 de la matriz hermítica A , debe satisfacer el problema variacional el cual minimiza la expresión:

$$\lambda_0 = \min \frac{y_0^* A y_0}{y_0^* A y_0} \quad (\text{A.6})$$

conocida como “cociente de Rayleigh”, donde * denota el adjunto hermítico, es decir, la transpuesta conjugada. Entonces, este autopar se puede computar realizando una minimización sin restricciones del cociente de Rayleigh empleando el método del gradiente conjugado [11]. Para encontrar el siguiente autovalor y autovector, la minimización se repite manteniendo la ortogonalidad de y_0 a través de la matriz B .

Referencias

- [1] S. Johnson y J. Joannopoulos, «Block-iterative frequency domains methods for Maxwell's equations in a plane wave basic,» *Optics Express*, vol. 8, nº 3, pp. 173-190, 2001.
- [2] S. Johnson y J. Joannopoulos, *The MIT PHotonic-Bands package home page* <http://ab-initio.mit.edu/mpb>.
- [3] D. Sundararajan, *The Discrete Fourier Transform. Theory, Algorithms and Applications*, Singapur: World Scientific, 2001.
- [4] E. O. Brigham, *The discrete fast fourier transform and its applications*, United State of America: Prentice-Hall, 1998.
- [5] R. Meade, A. Rappe, K. Brommer y J. Joannopoulos, «Acurate theoretical analysis of photonic band-gap materials,» *Physical Review B*, vol. 48, pp. 8434-8437, 1993.
- [6] C. Van Loan, *Computational frameworks for the fast fourier transform*, Philadelphia: Frontiers in Applied Mathematics, 1992.
- [7] A. Eldelman y S. Smith, «On conjugate gradient-like methods for eigen-like problems,» *BIT*, vol. 36, pp. 494-509, 1996.
- [8] E. Davidson, «The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvector of large real-symmetric matrices,» *Computational Physic*, vol. 17, pp. 87-94, 1975.
- [9] A. Ismail-Beigi y T. Arias, «New algebraic formulation of density functional calculation,» *Computer Physic Communications*, vol. 128, pp. 1-45, 2000.
- [10] B. Parlett, «The Rayleigh quotient iteration and some generalizations for nonnormal matrices,» *Mathematics of Computation*, vol. 28, pp. 679-693, 1974.
- [11] P. Concus, G. Golub y D. O'Leary, «Conjugate Gradient Method for Partial Differential Equations,» *Research Report*, vol. 49, 1975.